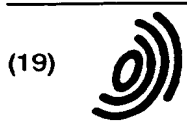


22. Dec. 1998
PCT/EP 00/08569



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 872 502 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.10.1998 Patentblatt 1998/43

(51) Int. Cl.⁶: C08G 18/68, C08G 18/08,
C08G 18/65, C09D 175/14

(21) Anmeldenummer: 98104967.9

(22) Anmeldetag: 19.03.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 14.04.1997 DE 19715382

(71) Anmelder:
SYNTHOPOL CHEMIE Dr. rer. pol. Koch GmbH &
CO. KG
21614 Buxtehude (DE)

(72) Erfinder: Benecke, Jörg, Dr.
21279 Hollenstedt (DE)

(74) Vertreter: Nielsch, Walter
Siriusweg 43
22391 Hamburg (DE)

(54) Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurthane

(57) Die Erfindung betrifft wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als oder zur Herstellung von Beschichtungsmitteln. Die neuen wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurthandispersionen gestatten, Beschichtungen mit guter Chemikalienbeständigkeit und guten mechanischen Eigenschaften nach strahlenchemischer Aushärtung herzustellen. Ferner geben die genannten neuen Dispersionen den großen Vorteil, daß die Filme bereits nach physikalischer Trocknung, also ohne Härtung, klebfreie, schleifbare Filme ergeben.

EP 0 872 502 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als oder zur Herstellung von Beschichtungsmitteln gemäß den Patentansprüchen 1 bis 8.

Strahlenhärtbare, wäßrige Polyurethandispersionen gehören allgemein zu den wäßrigen, strahlenhärtbaren Bindemitteln, die bereits seit längerer Zeit bekannt sind. In dem Übersichtsartikel von R. Jentzsch und N. Pietschmann, „Aspekte des Rohstoffeinsatzes in strahlenhärtbaren Wasserlacken“, Farbe+Lack, 101. Jahrgang, 6/95, Seiten 523 bis 528, werden sie eingehend beschrieben, können aber bisher in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften nicht voll befriedigen. So zeigen Filme, hergestellt aus wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethandispersionen, Nachteile bezüglich der Chemikalienbeständigkeit und der mechanischen Eigenschaften, z.B. Elastizität, Flexibilität, Härte von beschichteten Oberflächen.

DE 195 254 89 A1 betrifft Polyesteracrylurethan-Dispersionen auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyesteracrylatpräpolymeren, erhältlich durch Polyaddition von A. 40-90 Gew.-% von einem oder mehreren hydroxylgruppenhaltigen Polyesteracrylatpräpolymeren mit einem OH-Gehalt von 40-120 mg KOH/g und B. 0,1-20 Gew.-% einer oder mehrerer mono- und/oder difunktioneller gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindung(en), die kationische, anionische und/oder durch Ethereinheiten dispergierend wirkende Gruppen enthalten, mit C. 10-50 Gew.-% von einem oder mehreren Polyisocyanaten sowie anschließende Umsetzung mit D. 0,1-10 Gew.-%, einem oder mehreren Di- und/oder Polyaminen. DE 195 25 489 A1 beschreibt somit strahlenhärtbare, wäßrige Dispersionen, erhältlich durch Umsetzung von einem oder mehreren hydroxylgruppenhaltigen Polyesteracrylaten (Polykondensationsprodukte von Polycarbonsäuren beziehungsweise deren Anhydriden, Di- und/oder höherfunktionellen Polyolen und Acryl- und/oder Methacrylsäure) mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindung(en), die dispergierend wirkende Gruppen enthalten (zum Beispiel Bis(hydroxymethyl)propionsäure) sowie einem oder mehreren Polyisocyanat(en) (vergleiche a. a. O. Anspruch 1, Seite 2, Zeilen 63-67, Seite 3, Zeilen 7-24). Diese Dispersionen liefern nach der UV-Aushärtung Filme, die stark matt sind und deren Elastizität vielen Anforderungen nicht genügt. Ferner ist es ein Nachteil dieser Dispersionen, daß die daraus hergestellten Lacke relativ hohe Viskositätswerte aufweisen.

In DE 44 34 554 A1 ist ein wasserdispergiertes, strahlungshärtbares Polyurethan, im wesentlichen aufgebaut aus a) organischen Polyisocyanaten, b) Polyesterpolyolen, c) gegebenenfalls von b) verschiedenen Polyolen, d) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer Carboxylgruppe oder Carboxylatgruppe, e) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer copolymerisierbaren ungesättigten Gruppe, f) gegebenenfalls von a) bis e) verschiedenen Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe, wobei der k-Wert des Polyurethans kleiner als 40 ist und der Gehalt an copolymerisierbaren ungesättigten Gruppen 0,01 bis 0,4 mol/100 g Polyurethan (fest) beträgt und bei der Herstellung des Polyurethans zumindest die Aufbaukomponente a), b) und e) in einer Stufe umgesetzt werden, beschrieben. DE 44 34 554 A1 umfaßt ebenfalls strahlenhärtbare, wäßrige Polyurethandispersionen, im wesentlichen aufgebaut aus organischen Polyisocyanaten, Polyesterpolyolen, Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer copolymerisierbaren ungesättigten Gruppe (zum Beispiel Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit Polyolen), Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer Carboxylgruppe oder Carboxylatgruppe (zum Beispiel Hydroxycarbonsäuren, wie Dimethylolpropionsäure). Die Carboxylgruppen werden vor oder bei der Dispergierung in Wasser, zum Beispiel durch anorganische und/oder organische Basen neutralisiert (vergleiche a. a. O. Anspruch 1, Seite 3, Zeilen 43-50).

Die angegebenen Polyurethandispersionen liefern, als Film aufgetragen, nach der Ablüftung des Wassers ohne UV-Lichthärtung noch nicht völlig klebfreie Filme. Auch die Viskosität der damit hergestellten Lacke ist relativ hoch.

Es ist auch erwünscht, daß die Dispersionen der Erfindung in einer hinnehmbaren Zeit physikalisch trocknen, d.h., daß nach Ablüften des Wassers bereits ein trockener, möglichst klebfreier Film mit mechanisch beanspruchbarer Oberfläche vorliegt, bevor dieser dann durch energiereiche Strahlung gehärtet wird. So gibt es, insbesondere auf Oberflächen mit großen Profiltiefen bestimmte Bereiche, die von der energiereichen Strahlung nicht erfaßt werden, so daß auch dort eine physikalische Trocknung einen trockenen und damit klebfreien Film erzeugen kann.

Es ist daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, neue wäßrige, strahlenhärtbare Polyurethandispersionen zur Verfügung zu stellen, die Beschichtungen mit guter Chemikalienbeständigkeit und guten mechanischen Eigenschaften, wie z.B. hoher Elastizität, guter Fülle und gleichzeitig hoher Härte nach der Strahlenhärtung, ergeben. Lacke, die die wasserdispergierten, strahlenhärtbaren Polyurethane der Erfindung enthalten, sollen eine relativ niedrige Viskosität aufweisen. Außerdem sollen diese Dispersionen eine gute Vermischbarkeit, auch ohne zusätzliche mechanische Dispergierung, mit handelsüblichen Photoinitiatoren zeigen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, daß die Filme der aufgetragenen wäßrigen Polyurethandispersionen bereits nach physikalischer Trocknung, also ohne Härtung mit energiereicher Strahlung, klebfreie, schleifbare Filme ergeben, die anschließend strahlenchemisch zu kratzfesten und chemikalienbeständigen Überzügen härten und die bei der eingangs angegebenen Diskussion des Standes der Technik angegebenen Nachteile nicht aufweisen. Ferner sollen Lacke, die die wasserdispergierten, strahlenhärtbaren Polyurethane der Erfindung enthalten, ausgehärtete Filme liefern, die **[** WARNING! FF 1.1 **]blockfest**

sind. Demgemäß wurden wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane gefunden, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Bindemittel in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln gemäß den Patentansprüchen 1 bis 8.

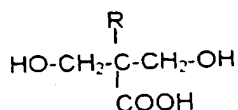
Gegenstand der Erfindung sind wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane, aufgebaut aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder (meth)acryliertem Polyetherpolyesterpolyol, erhältlich durch Kondensation eines Gemisches bestehend aus:

A)

- a) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit mittleren Molekulargewichten von 40 bis 1000,
 b) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,
 c) 15 bis 65 Gew.-% mindestens dreiwertigen Polyolen und/oder alkoxylierten mindestens dreiwertigen Polyolen mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen und
 d) 15 bis 35 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, wobei die Gew.-%-Angaben sich für a), b), c) und d) zu 100 Gew.-% ergänzen;
 Weiterverarbeitung des erhaltenen Kondensationsproduktes aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder (meth)acryliertem Polyetherpolyesterpolyol mit Hydroxylzahlen von 140 bis 250 mg KOH/g und Säurezahlen von 0 bis 15 mg KOH/g durch Additionsreaktion in einem Gemisch

B) bestehend aus

- e) 20 bis 40 Gew.-% des (meth)acrylierten Polyesterpolyols und/oder Polyetherpolyesterpolyols, erhalten durch Kondensation des Gemisches A),
 f) 10 bis 30 Gew.-% eines Additionsproduktes von ϵ -Caprolacton an Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder an alkoxyliertem Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 g) 5 bis 10 Gew.-% 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäuren mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel



- in welcher R für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, und/oder deren Salzen, erhalten durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit organischen Aminen und/oder NH_3 und
 h) 35 bis 55 Gew.-% Diisocyanat und/oder Polyisocyanat, wobei die Gew.-%-Angaben sich für e), f), g) und h) zu 100 Gew.-% ergänzen,

sowie

C)

Dispergierung des Additionsproduktes, erhalten durch Umsetzen des Gemisches B) in 50 bis 61 Gew.-% Wasser

und

D)

Kettenverlängerung des Additionsproduktes, erhalten durch Umsetzen des Gemisches B) in der Dispersion C) mit 0,5 bis 3 Gew.-% eines Mono-, Di- und/oder Polyamins, bezogen auf das Gewicht des Additionsproduktes, erhalten durch Umsetzen des Gemisches B).

Die durch Kondensation des Gemisches A) erhältlichen Polyesterpolyole können in Form von (meth)acrylierten Polyester- und/oder (meth)acrylierten Polyetherpolyesterpolyolen mit Molekulargewichten von 200 bis 2000 vorliegen. Bevorzugt werden hierfür Molekulargewichte von 300 bis 1500.

Bei den (meth)acrylierten Polyesterpolyolen und/oder (meth)acrylierten Polyetherpolyesterpolyolen handelt es sich um Polykondensationsprodukte, basierend auf Polycarbonsäuren bzw. -soweit existent- deren Anhydrid, Di- und höherfunktionellen Polyolen und Acryl- und/oder Methacrylsäure. Die Herstellung von (meth)acrylierten Polyesterpolyolen ist

z.B. in US-PS 4206205, DE-OS 40404290, DE-OS 3316592 und DE-OS 3704098 beschrieben.

Als aliphatische und/oder cycloaliphatische Diole (a) seien beispielsweise genannt: Ethylenglycol, Di- und Triethylenglycol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Di- und Tripropylenglycol, (Propylenglycole), 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Methylpentandiol, Ethyl-1,4-butandiol, Neopentylglycol, Cyclohexandiol, Dimethylolcyclohexan.

- 5 In die Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid (b) gehören beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- oder Hexahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure. Als mindestens dreiwertige Polyole (c) werden folgende Hydroxylverbindungen als Beispiele genannt: Trimethylol-
 10 lethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Glycerin. Beispiele für vierwertige Polyole sind die Alkohole Pentaerythritol und Di-Trimethylolpropan, ein sechswertiges Polyol ist z.B. das Di-Pentaerythritol. Weitere einsetzbare mindestens dreifunktionelle Hydroxyverbindungen sind die niedermolekularen Addukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an die vorstehend genannten dreiwertigen Alkohole. Beispiele für diese alkoxylierten Polyol-Handelsprodukte sind die Polyol®-Typen TP 08, TP 30, TP 70, TP 200 und TS 30 der Fa. Perstorp sowie die vergleichbaren Typen anderer Her-
 15 steller. Beispiel für vierwertige alkoxylierte Alkohole sind die Pentaerythritol-Addukte Polyol® PP 50, PP 150, PS 85, ebenfalls von der Fa. Perstorp. Die Buchstaben und Zahlen der vorstehenden Perstorp-Produkte bedeuten: Erstes T ist Basispolyol Trimethylolpropan, erstes P ist Basispolyol Pentaerythritol, zweites P ist primäre OH-gruppe (ethoxyliert), S ist sekundäre OH-gruppe (propoxyliert), 08 ist Alkoxylierungsgrad 0,8 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 30 ist Alkoxylierungsgrad 3 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 50 ist Alkoxylierungsgrad 5 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 70 ist Alkoxylierungsgrad
 20 7 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 85 ist Alkoxylierungsgrad 8,5 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 150 ist Alkoxylierungsgrad 15 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 200 ist Alkoxylierungsgrad 20 Mol auf 1 Mol Basispolyol.

Vorteilhaft ist die Verwendung eines Schleppmittels zum selektiven Auskreisen des Reaktionswassers bei der Kondensation durch Erhitzen des Gemisches auf 60 bis 150 °C zur Herstellung des Kondensationsproduktes A). Hierfür sind zahlreiche Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische sowohl aromatischer als auch aliphatischer und cyclo-
 25 aliphatischer Natur geeignet. Beispiele hierfür sind Toluol, Xylol, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, handelsübliche Kohlenwasserstoffgemische wie z.B. Petrolether, Petroleumbenzine, Ligroin und sogenannte Spezialbenzine (Siedegrenzen 70 bis 140 °C).

Die Menge an zuzusetzendem Schleppmittel liegt im Bereich von 5 bis 100 Gew.-%, bei n-Heptan vorzugsweise zwischen 30 und 50 Gew.-% der Einwaage der Polyester-Ausgangsstoffe, nämlich a) bis d).
 30 Beispiele für mitzuverwendende Veresterungskatalysatoren sind starke Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäure. Die zuzusetzende Menge liegt zwischen 0,1 und 3 Gew.-% der genannten Ausgangsstoffe; für p-Toluolsulfonsäure erwiesen sich 0,5 bis 1,5 Gew.-% als optimal.

Die vorzeitige Polymerisation der (Meth)Acrylsäure sowie ihrer Reaktionsprodukte im Reaktionsgemisch wird überwiegend durch den Zusatz von an sich bekannten Inhibitoren für diesen Zweck verhindert. Beispiele hierfür sind Hydrochi-
 35 non, Verbindungen vom Typ der Hydrochinonalkylether, des 2,6-Di-tert.-butylphenols, der N-Nitrosamine, der Phenothiazine und der Phosphorigsäureester, welche allein oder auch in Kombination eingesetzt werden können. Je nach Wirksamkeit liegt die zuzusetzende Inhibitormenge zwischen 0,01 und 0,4 Gew.-% der genannten Ausgangsstoffe. Zusätzlich zur Inhibierung durch vorstehend genannte Inhibitoren ist es zweckmäßig, durch oder über das Reaktionsgemisch einen schwachen Strom aus Luft, Sauerstoff oder ein Luft-/Stickstoff-Gemisch zu leiten, um die Polymerisation der freien Acrylsäure und/oder Methacrylsäure vor allem im Brüdensystem zu verhindern.

Das so erhaltene Kondensationsprodukt A) weist nach destillativer Entfernung des Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisches, gegebenenfalls im Vakuum, erwünschte Säurezahlen zwischen 0 und 15 mg KOH/g und Hydroxylzahlen zwischen 140 und 250 mg KOH/g (bezogen auf den nichtflüchtigen Anteil) auf, die in Abhängigkeit zu den eingesetzten
 45 Rohstoffen, ihren Mengenverhältnissen sowie den Reaktionsbedingungen stehen.

Das bevorzugteste Additionsprodukt f) ist ein Reaktionsprodukt aus ϵ -Caprolacton und 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis von 1 : 1. Jedoch sind Additionsprodukte, beschrieben in DE 3027776, durch äquivalente Umsetzung von ϵ -Caprolacton mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten erhalten, ebenfalls einsetzbar.

Als Beispiele für diese speziellen Hydroxy(meth)acrylate gelten Verbindungen, die mindestens eine, vorzugsweise eine copolymerisierbare ungesättigte Gruppe und mindestens eine, vorzugsweise eine gegenüber ϵ -Caprolacton reaktive Gruppe aufweisen.

Beispielhaft werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat genannt; vorzugsweise wird jedoch 2-Hydroxyethylacrylat für die Addition an ϵ -Caprolacton verwendet. Die Addition erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen
 55 60 und 130 °C und in Gegenwart von 0,01 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten ϵ -Caprolactons, einer bekannten Organozinnverbindung aus der Gruppe Dibutylzinnoxid, Dioctylzinnoxid, Dibutylzinnglykolat, Dibutylzinndiacetat, Dioctylzinndiacetat, Dialaurylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder Dibutylzinmaleat. Die Umsetzung erfolgt zweckmäßigerweise in Abwesenheit eines zusätzlichen Lösungsmittels in der Weise,

daß man den Hydroxyalkyl(meth)acrylatester zusammen mit der Organozinnverbindung vorlegt und das ϵ -Caprolacton langsam zudosiert. Vorteilhaft ist es, wenn man nach beendeter Zudosierung das Reaktionsgemisch noch 2 bis 3 Stunden auf der Reaktionstemperatur hält. Empfehlenswert ist es ferner, zur Vermeidung einer thermisch initiierten Polymerisation Luft oder ein Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch durch das Reaktionsgemisch zu leiten.

Das so erhaltene Addukt erfordert keinerlei Aufarbeitung, sondern kann vielmehr direkt zu dem, gemäß dieser Erfindung beschriebenen Reaktionsgemisch B) zugefügt werden.

Durch die Addition der weiteren Aufbaukomponente g), in diesem Falle 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäure mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen, teil- oder vollneutralisiert durch ein organisches Amin und/oder NH_3 , werden die Polyurethane selbst dispergierbar, d.h. beim Dispergieren in Wasser werden keine Dispergierhilfsmittel wie Schutzkolloide oder Emulgatoren benötigt.

Beispiele für solche 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäuren sind z.B. 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure.

Die Teilneutralisation oder auch die vollständige Neutralisation der Carboxylgruppe geschieht hierbei durch Zugabe von 70 bis 100 Äquivalent-% eines organischenamins und/oder NH_3 . Zu den organischen Aminen zählen primäre, sekundäre oder vorzugsweise tertiäre Amine wie z.B. Triethylamin.

Als Aufbaukomponente h) werden Diisocyanate und/oder Polyisocyanate verwendet. Als Diisocyanate werden beispielsweise Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Octamethyldiisocyanat, Decamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, Tetradecamethyldiisocyanat, Trimethylenhexandiisocyanat oder

Tetramethyldiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate, wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan oder aromatische Diisocyanate, wie 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol, Tetramethylxylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 4,4' und 2,4-Diisocyanatodiphenylmethan, p-Xylendiisocyanat sowie Isoprenyldimethyltoluylendiisocyanat, verwendet. Bei den Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-isocyanato-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanatring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 21,5 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5. Bei Uretioniendiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten. Die Uretioniendiisocyanate können z.B. als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den Isocyanatgruppen enthaltenen Polyisocyanaten, eingesetzt werden. Bei den zur Kettenverlängerung bzw. Kettenvernetzung eingesetzten Verbindungen D) handelt es sich z. B. um mindestens difunktionelle Amin-Kettenverlängerer bzw. -vernetzer, welche mindestens zwei primäre, zwei sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten und deren Wasserstoffatome schneller mit Polyisocyanaten als mit Wasser reagieren. Beispiele hierfür sind Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminohexan, Amino-3-aminomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin), 4,4'-Diaminodi-cyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-amino-methyloctan.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Additionsverbindung B) erfolgt durch Umsetzung der Komponenten e) bis h) in einer Stufe. Es werden die Komponenten e) bis g) unter ständigem Rühren vorgelegt und die Komponente h) wird kontinuierlich zudosiert. Die Reaktion wird vorzugsweise ohne Verwendung eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 20 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 90 °C. Der Reaktionsverlauf kann durch die Abnahme der funktionellen Gruppen, insbesondere der Isocyanatgruppen, verfolgt werden. Die Additionsreaktion ist beendet, sobald im Additionsprodukt von 1,0 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 3,0 Gew.-% Isocyanat, enthalten sind.

Danach wird das Additionsprodukt in Wasser vorzugsweise im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C dispergiert. Der Gehalt des Polymeren im Wasser kann insbesondere zwischen 39 bis 50 Gew.-% liegen, vorzugsweise zwischen 39 bis 41 Gew.-%.

Dieses in Wasser dispergierte Additionsprodukt wird anschließend unter Rühren kontinuierlich mit einem Mono-, Di und/oder Polyamin als Kettenverlängerer versetzt. Bei dieser Umsetzung ist darauf zu achten, daß am Reaktionsende kein Isocyanat mehr vorhanden ist.

Die in der beschriebenen Weise hergestellten, strahlenhärtbaren, wäßrigen Polyurethan-Dispersionen stellen helle, opak und bläulich-dispersierte Polymerisation dar. Sie ergeben bereits nach physikalischer Trocknung klebfreie Filme und härten durch strahlenchemisch induzierte Polymerisation unter Einwirkung von Elektronen-, Röntgen- oder Gamma-Strahlen oder nach Zusatz geeigneter Photoinitiatoren, beispielsweise Benzo-Amin-Kombinationen, Acyldiphenylphosphinoxiden oder vorzugsweise α -spaltbarer Carbonylverbindungen, wie z.B. Acetophenon-Derivaten, durch UV-Bestrahlung schnell zu harten und hochvernetzten Filmen aus.

Die Verarbeitung zu strahlungshärtbaren Überzugsmitteln, Lacken, Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern erfolgt nach den an sich bekannten Verfahren.

Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren, wäßrigen Dispersionen können weitere Zusätze, z.B. Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Verdickungsmittel und in der Lacktechnologie übliche Hilfsmittel, enthalten. Die Applikation kann nach den in der Lack- und Farbenindustrie üblichen Methoden, wie Walzen, Spritzen, Gießen u.ä., erfolgen. Bevorzugte Substrate sind Holz, holzähnliche Werkstoffe wie Furniere und Spanplatten sowie Papier und Pappe, Glas, Metalle, Textilien, Beton, Stein, Leder, gebrannter Ton, Steingut, Porzellan. Nach dem Auftragen als Überzugsmittel auf einen Träger und Trocknen der erhaltenen Beschichtung wird bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis 50 °C durch geeignete Bestrahlung strahlenchemisch ausgehärtet.

Beispiele

Das Verfahren der Erfindung wird durch folgende Beispiele verdeutlicht.

Beispiel 1

Herstellung des Kondensationsproduktes A1) (acryliertes Polyesterpolyol aus den Komponenten a, b, c und d):

224,9 g Hexandiol-1,6, 96,6 g Trimethylolpropan, 146,0 g Adipinsäure, 144,3 g Acrylsäure, 3,1 g p-Toluolsulfonsäure, 1,7 g Hydrochinonmonomethylether, 0,6 g 2,6-Di-tert.-Butylkresol und 250 g n-Heptan setzt man 10 Stunden bei 96 °C unter Rühren, Rückflußkochen und Wasserabscheiden um. Im Wasserstrahlvakuum wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die OH-Zahl beträgt 170 mg KOH/g, die Säurezahl 1,2 mg KOH/g und die dynamische Viskosität 530 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C. Das gemessene, mittlere, Molgewicht (M_n) beträgt 630, M_w beträgt 1540, die errechnete Dispersität ist 2,44.

Herstellung des Additionsproduktes (1) gemäß Beispiel 3a) aus der DE-PS 30 27 776 (als Komponente f):

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter, Rückflußkühler und regelbarer Heizung versehenen Reaktionsgefäß werden 55,0 g 2-Hydroxyethylacrylat (stabilisiert mit 700 ppm HQMME) und 0,059 g Dibutylzinnoxid vorgelegt. Unter intensivem Durchleiten von Luft wird auf 110 °C erhitzt, und es werden innerhalb von 1 Stunde 45,94 g ϵ -Caprolacton über den Tropftrichter zudosiert. Es wird noch 3 Stunden unter Rühren auf 110 °C erhitzt, bis eine Viskosität im Bereich von 66-70 Sek. bei 23 °C (DIN EN ISO 2431) erreicht ist.

Herstellung der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion 1:

Zu einem Gemisch aus 200 g des Kondensationsproduktes A1 (e1), 68,4 g des Additionsproduktes f1), 36,0 g 2,2-Bis-(hydroxymethyl)propionsäure und 23,9 g Triethylamin werden 214,0 g Isophorondiisocyanat unter Rühren bei Temperaturen von 55 bis 70 °C innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Während der Nachreaktion bei der Temperatur von 75 bis 80 °C fällt der NCO-Gehalt auf den konstanten Wert von 2,2 Gew.-%. Anschließend dispergiert man das erhaltene Prepolymer unter starkem Rühren in 749,4 g Wasser bei einer Temperatur von 38 bis 42 °C. Danach wird die erhaltene Dispersion mit einem Gemisch aus 9,6 g Ethylendiamin und 14,3 g Wasser innerhalb von 15 min. bei gleicher Temperatur tropfenweise versetzt. Danach wird noch so lange nachgerührt, bis IR-spektroskopisch kein Isocyanat bei 2270 cm^{-1} mehr nachweisbar ist. Nichtflüchtiger Anteil: 40,8 Gew.-%; pH-Wert: 7,3; Viskosität DIN-Auslaufbecher mit 4mm Auslauföffnung bei 20 °C: 23 sek., dynamische Viskosität 30 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C.

Beispiel 2

Herstellung des Kondensationsproduktes A2) (acryliertes Polyesterpolyol aus den Komponenten a, b, c und d):

112,6 g Hexandiol-1,6, 48,3 g Trimethylolpropan, 73,4 g Adipinsäure, 197,0 g ethoxyliertes Pentaerythritol (Polyol® PP 50, OHZ: 630, Fa. Perstorp) 180,5 g Acrylsäure, 5,6 g p-Toluolsulfonsäure, 1,5 g Hydrochinonmonomethylether, 0,73 g Hydrochinon, 0,56 g Unterphosphorige Säure, 0,56 g Triphenylphosphit, 0,06 g Phenothiazin und 262 g n-Heptan setzt man 9 Stunden bei 96 °C unter Rühren, Rückflußkochen und Wasserabscheiden um. Im Wasserstrahlvakuum wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die OH-Zahl beträgt 143 mg KOH/g, die Säurezahl 3,9 mg KOH/g und die dynamische Viskosität 530 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C.

Herstellung des Additionsproduktes f2) gemäß Beispiel 3a) aus der DE-PS 30 27 776 (als Komponente f):

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter, Rückflußkühler und regelbarer Heizung versehenen Reaktionsge-

faß werden 55,0 g 2-Hydroxyethylacrylat (stabilisiert mit 700 ppm HQMME) und 0,059 g Dibutylzinnoxid vorgelegt. Unter intensivem Durchleiten von Luft wird auf 110 °C erhitzt, und es werden innerhalb von 1 Stunde 45,94 g ϵ -Caprolacton über den Tropftrichter zudosiert. Es wird noch 3 Stunden unter Rühren auf 110 °C erhitzt, bis eine Viskosität im Bereich von 66-70 Sek. bei 23 °C (DIN EN ISO 2431) erreicht ist.

Herstellung der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion 2:

Zu einem Gemisch aus 200 g des Kondensationsproduktes A2 (e2), 68,4 g des Additionsproduktes f1), 36,4 g 2,2-Bis-(hydroxymethyl)propionsäure und 23,9 g Triethylamin werden 214,0 g Isophorondiisocyanat unter Rühren bei Temperaturen von 55 bis 80 °C innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Während der Nachreaktion bei der Temperatur von 75 bis 80 °C fällt der NCO-Gehalt auf den konstanten Wert von 2,4 Gew.-%. Anschließend dispergiert man das erhaltene Prepolymer unter starkem Rühren in 749,4 g Wasser bei einer Temperatur von 38 bis 42 °C. Danach wird die erhaltene Dispersion mit einem Gemisch aus 9,6 g Ethylendiamin und 14,3 g Wasser innerhalb von 15 min. bei gleicher Temperatur tropfenweise versetzt. Danach wird noch so lange nachgerührt, bis IR-spektroskopisch kein Isocyanat bei 2270 cm^{-1} mehr nachweisbar ist.

Nichtflüchtiger Anteil: 39,7 Gew.-%; pH-Wert: 8,0; Viskosität DIN-Auslaufbecher mit 4mm Auslauföffnung bei 20 °C: 27 sek., dynamische Viskosität 60 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C.

Beispiel 3

Lackanwendungstechnische Prüfung der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion:

Der wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 1 wurde 2 Gew.-% des Photoinitiators 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (Darocur 1173[®], Ciba Geigy) zugesetzt. Dieser wäßrige Lack wurde in einer Schichtdicke von 120 μm auf einer Glasplatte aufgetragen, bei 50 °C 5 min getrocknet und nach 1 Stunde die Pendelhärten (König, DIN 53157) bestimmt. In gleicher Weise wurde wieder verfahren, jedoch nach der Ablüftung des Wassers in 5 min. bei 50 °C wurde eine UV-Lichthärtung (100 W/cm) bei unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten (5 bis 30 m/min) durchgeführt. Die Ergebnisse der Pendelhärteprüfungen sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel 4

Prüfung der Lackoberfläche auf Fülle, Elastizität, Schleifbarkeit und Chemikalienbeständigkeit:

Für die Beurteilung der Lackoberfläche wurde ein seidenglänzender Klarlack rezeptiert. Es wurden 75 g der erfindungsgemäß hergestellten, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 1 mit 2 g Photoinitiator 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (Darocur 1173[®], Fa. Ciba Geigy), 0,3 g Surfynol 104 E (Fa. Air Products), 0,3 Byk 346 (Fa. Byk Chemie), 0,1 g Disperse Ayd W22 (Fa. Daniel-Products), 3,0 g Aquacer 513 (Fa. Byk Cera), 2 g Mattierungsmittel TS 100 (Fa. Degussa) und 5 g Verdickungsmittel Acrysol RM 8 (Fa. Rohm&Haas) vermischt. Der Lack wurde mit Wasser auf eine Auslaufzeit von 40 sek. im DIN-Auslaufbecher mit Auslaufdurchmesser von 4mm bei 20 °C eingestellt und mit ca. 70 g/m^2 auf einem Träger aus Holz (Nußbaum) aufgesprüht. Nach einer Trocknungszeit von 5 Minuten bei 50 °C wird mit UV-Bestrahlung (100 W/cm, 5 m/min) gehärtet und die Oberfläche geschliffen. Hierauf folgt ein zweiter Arbeitsgang mit gleicher Formulierung und gleicher Vorgehensweise. Die fertig applizierten Lackoberflächen wurden nach Aussehen (Fülle), Verlauf, Elastizität, Schleifbarkeit und Chemikalienbeständigkeit nach DIN 68861 - 1B [(Prüfmittel: 48 Gew.-% Ethanol, Aceton, 10 Gew.-% Ammoniak, Kaffee, Wasser, Rotwein und Dibutylphthalat (Weichmacher))] beurteilt und geprüft. Die Ergebnisse dieser anwendungstechnischen Prüfungen sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Pendelhärte nach physikalischer Trocknung DIN 53157)	43 sek.
Pendelhärte nach physikalischer Trocknung und UV-Härtung (DIN 53157)	
5 m/min	175
10 m/min	147
15 m/min	134
20 m/min	113
25 m/min	111
30 m/min	107
Chemikalienbeständigkeit (DIN 68861-1B) des Lackes für Prüfmittel :	
Wasser	i.O
48 % Ethanol	i.O
Aceton	i.O
10 % Ammoniak	i.O
Kaffee	i.O
Rotwein	i.O
Dibutylphthalat	i.O
Elastizität (Spanprobe)	sehr elastisch
Schleifbarkeit (Körnung 320)	sehr gut
Verlauf	sehr gut

Die in Tabelle 1 gemessenen Pendelhärten nach physikalischer Trocknung zeigten bereits das Vorliegen einer mechanisch beanspruchbaren Oberfläche an.

Die in Tabelle 1 gemessenen Pendelhärten nach physikalischer Trocknung und strahlenchemischer UV-Härtung sowie die ermittelten Chemikalienbeständigkeiten (DIN 68861-1B) der Lackfilme zeigen deutlich, daß die eingangs der Beschreibung angegebenen Aufgaben der Erfindung gelöst worden sind.

Beispiel 5

Blockfestigkeitsprüfung:

Auch die Erfüllung der Anforderungen an die sog. „Blockfestigkeit“ (vergl. Fenster und Fassade 2/91, S. 45 u. 46; ISO 4622 second edition 1992-12-15) ist für strahlenhärtende, wäßrige Polyurethandispersionen eine wichtige Eigenschaft. Die Prüfung sollte immer dann durchgeführt werden, wenn nicht bekannt ist, ob beschichtete Flächen, die sich berühren, zum Verblocken neigen. Zur Beurteilung der Lackoberfläche wurde mit der Dispersion aus Beispiel 2 ein weiterer wäßriger Lack hergestellt. Hierzu wurde 1,5 Gew.-% des Photoinitiators Irgacure 500 (Ciba Spezialitätenchemie) zugesetzt. Dieser Lack wurde in einer Schichtdicke von 150 µm auf zwei angeschliffenen Melaminfolien aufgebracht. Die Melaminfolien sind auf einer ca. 1cm dicken Pressspanplatte als Trägermaterial verpresst. Durch Trocknung bei 50 °C innerhalb von einer Stunde wird das Wasser abgelüftet. Es folgte eine UV-Lichthärtung (100 W/cm) der beiden Filme bei einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min. Danach wurden die beiden Lackoberflächen nach ISO 4622 aufeinander verpreßt. Hierzu dienten 4 Schraubzwingen, die kräftig an den vier Ecken der Trägerplatten verschraubt wurden. Der Verpresszeit betrug 15 Stunden, die Verpresstemperatur 50 °C. Nach der abgelaufenen Zeit wurden die Schraubzwingen gelöst. Die beiden Filmoberflächen ließen sich leicht voneinander ohne Schaden (lose anliegend) entfernen. Damit

ist die Blockfestigkeit des ausgehärteten Films nachgewiesen worden.

Beispiel 6

5 Veträglichkeitsprüfungen:

10 Zur Beurteilung der Vermischbarkeit und Veträglichkeit mit handelsüblichen Photoinitiatoren wurden 98 g der erfindungsgemäß hergestellten, wäßrigen Polyurethan-Dispersion 1 mit jeweils 2 g eines der in Tabelle 2 aufgeführten Photoinitiatoren per Hand verrührt (Lackmesser). Die erhaltenen jeweiligen Mischungen wurden auf Glas mit 120 µm Schichtdicke gerakelt, und nach Ablüften des Wassers wurden die Filme optisch beurteilt. Außerdem wurden nach 24 Stunden die Vermischungen auf Homogenität (Absetzverhalten) geprüft.

Tabelle 2

Photoinitiator	Einarbeitbarkeit	Aussehen des Films	Absetzverhalten (24 Std).
Irgacure 500 ¹	gut	klar	nein
Irgacure 184 ¹	sehr gut	klar	nein
20 Darocur 1173 ¹	sehr gut	klar	nein
Darocur 4265 ¹	gut	klar	nein
Benzophenon	gut	klar	nein
25 Lucirin TPO ²	gut	klar	nein
CGI-1700 ¹	gut	klar	nein
CGI-1800 ¹	schlecht	fester Rückstand	ja
Esacure KIP 100 F ³	gut	klar	nein
30 Esacure KIP EM ³	sehr gut	klar	nein
Esacure TZT ³	gut	klar	nein

¹ Ciba Spezialitätenchemie

² BASF AG

³ Lamberti

Tabelle 2 verdeutlicht die Möglichkeit der Einarbeitbarkeit von handelsüblichen Photoinitiatoren, den Einfluß derselben auf die Filmeigenschaften sowie das Absetzverhalten im Lackansatz gemäß der Erfindung.

40 Beispiel 7 sowie 2 Vergleiche

Viskositätsvergleichsuntersuchungen an Lacken, die als Bindemittel wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane enthalten:

45 In der folgenden Tabelle 3 sind die Lackrezepturen und Viskositätswerte angegeben.

Tabelle 3

	Erfindung	DE 4434554 Vergleich	DE 19525489 Vergleich
5	UV-Dispersion 40 %ig (gemäß Beispiel 1)	76,0 g	76,0 g
	Irgacure 500 ¹	2,0 g	2,0 g
	Surfynol 104-E ²	0,3 g	0,3 g
	Byk 346 ³	0,3 g	0,3 g
10	Disperse Ayd W22 ⁴	0,1 g	0,1 g
	Dem. Wasser	12,3 g	12,3 g
	Aquacer 513 ⁵	3,0 g	3,0 g
15	TS 100 ⁶	1,0 g	1,0 g
	Acrysol RM 8 (10% in H ₂ O) ⁷	5,0 g	5,0 g
20 min. Dissolver (Zahnscheibe)			
20	Viskosität (Auslaufzeit) gemessen nach DIN 53221 bei 20 °C, 4mm-Becher	19 sek.	84 sek.
			145 sek.

¹ Ciba Spezialitätenchemie² Air Products³ Byk Chemie⁴ Daniel Products⁵ Byk Cera⁶ Degussa⁷ Rohm&Haas

Beispiel 8 sowie 2 Vergleiche

Prüfung von 120 µm Naßfilmen mit den Lacken gemäß Tabelle 3 nach Ablüften des Wassers in 5 Minuten bei 50 °C auf Klebrigkeit (nach physikalischer Trocknung):

Tabelle 4

Erfindung	DE 4434554	DE 19525489
nicht klebrig	klebrig	leicht klebrig

Das Ergebnis der Filmprüfungen des Produktes gemäß DE 4434554 A1 bezüglich der Klebrigkeit wird auch dort auf Seite 4, Zeilen 65 bis 66 bestätigt, wo angegeben ist, daß die Polyurethane schon nach dem physikalischen Trocknen eine weitgehend klebfreie, trockene Beschichtung liefern. Der Vorteil der aus den erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen erhaltenen Lackfilme, ergibt sich daraus, daß diese ohne Härtung bereits klebfrei und schleifbar vorliegen.

Beispiel 9

Wässriger UV-Klarlack, seidenglänzend:

Ein Gemisch aus 75 g der Polyurethandispersion gemäß Beispiel 1 wird mit 1,0 g Irgacure 500 (Ciba Spezialitätenchemie), 0,3 g Surfynol 104 E (Air Products), 0,3 g Byk 346 (Byk Chemie), 0,1 g Disperse Ayd W 22 (Daniel-Products), 3,0 g Aquacer 513 (Byk Cera), 2,0 g TS 100 (Degussa), 5,0 g Acrysol RM 8 (1/10 in Wasser) (Rohm & Haas) wird 20 min. im Dissolver (Zahnscheibe) homogenisiert. Mit 13,3 g demineralisiertem Wasser wird auf 100,0 g Gesamtgewicht des UV-Klarlackes eingestellt. Dieser Lack hat eine Auslaufzeit von 30 sek. im 4 mm-Auslaufbecher bei 20 °C. Wie in Beispiel 4 angegeben, wurden Filme auf Nußbaumholz aufgetragen und mit UV-Bestrahlung gehärtet. Die ausgehärteten Filme wurden nach DIN 68861-1B geprüft. Es wurden ebenfalls die in Fortsetzung Tabelle 1 angegebenen Prüfergebnisse erzielt. Bemerkenswert ist, daß in diesem Beispiel im Gegensatz zum Beispiel 4 sowie Beispiel 7, die

Menge des Photoinitiators halbiert vorliegt.

Ferner wurde der Lack gemäß Beispiel 9 im Beispiel 10 eingesetzt.

Beispiel 10

Wäßriger UV-Weißlack, seidenglänzend:

Ein Gemisch aus 24,6 g demineralisiertem Wasser, 0,5 g Bentone EW (Kronos), 3,0 g Propylenglycol, 0,3 g Hydro-
palat 3204 (Henkel AG), 0,3 g Disperbyk 184 (Byk Chemie), 65,0 g Kronos 2190 (Kronos Titan), 6,0 g Disperbyk 130
(Byk Chemie), 0,3 g Surfynol 104 E (Air Products) wird 30 min. im Dissolver (Zahnscheibe) zu einer Pigmentpaste
homogenisiert.

15,0 g dieser weißen Paste werden dann mit 84,0 g des wäßrigen Klarlackes, gemäß Beispiel 9 und 1,0 g Irgacure
1700 (Ciba Spezialitätenchemie) 10 min. durch Rühren gut vermischt. Dieser Weißlack wurde mit Wasser auf eine Aus-
laufzeit von ca. 25 sek. im DIN-Auslaufbecher mit Auslaufdurchmesser von 4 mm bei 20 °C eingestellt und mit ca. 70
g/m² auf einem Träger aus Holz (Kiefernholz) aufgesprüht. Nach einer Trocknungszeit von 5 Minuten bei 50 °C wird mit
UV-Bestrahlung (je 100 W/cm, Hg-Hochdruck und Ga-dotiertem Hg-Hochdruckstrahler, 5 m/min) gehärtet und die
Oberfläche geschliffen. Hierauf folgt jeweils ein zweiter und dritter Arbeitgang mit gleicher Formulierung und gleicher
Vorgehensweise. Die fertig applizierten Lackoberflächen wurden nach Aussehen (Fülle), Verlauf, Elastizität, Schleifbar-
keit und Chemikalienbeständigkeit nach DIN 68861 - 1B [(Prüfmittel: 48 Gew.-% Ethanol, Aceton, 10 Gew.-% Ammo-
niak, Kaffee, Wasser, Rotwein und Dibutylphthalat (Weichmacher)) beurteilt und geprüft. Die Ergebnisse dieser
anwendungstechnischen Prüfungen sind in der folgenden Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Prüfmittel	Ergebnis	Bemerkung
Essigsäure (5 %)	0	
Reinigungslösung	0	
Ethanol (48 %)	0	
Benzin 100/140	0	
Aceton	0	
Ethyl-/Butylacetat (1:1)	0	
Ammoniak (10 %)	0	
Natriumcarbonat (10 %)	0	
Kaffee	2	leicht braun
Cola	0	
Demineralisiertes Wasser	0	
Butter	0	
Lippenstift	0	
Senf, mittelscharf	2	leicht gelb
Rotwein	2	leicht rosa
Palatinol C™ (40 °C)	0	

Für die Fälle, daß die Weißlackierung durch Kaffee, Senf und Rotwein keine Verfärbung aufweisen darf, ist dies
leicht durch eine Decklackierung mit dem Klarlack gemäß Beispiel 9 erzielbar.

Beispiele 11 und 12 sowie 2 Vergleiche

Elastizitätsprüfungen der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion:

100 g der Dispersionen gemäß den Beispielen 1 und 2 und auch zwei Vergleichsbeispielen gemäß DE 4434554

und DE 19525489 wurden mit 2,0 g eines Photoinitiators (Ilgacure® 500) versetzt. Die Lacke wurden in eine Teflonform gegossen und bei 23 °C vier Tage getrocknet (Lufttrocknung). Anschließend wurden diese Klarlackfilme strahlenchemisch gehärtet (2 mal 4 m/min., 1 UV-Lampe:100W/cm). Die Trockenfilmdicke der von der Form gelösten Streifen betrug 0,9 bis 1,1 mm, die Breite zwischen 18 und 20 mm. Jeweils 5 Streifen wurden in einer Prüfmaschine 010TND der Fa. Zwick geprüft und der Zug-Dehn-Versuch (Reißdehnung, Zugfestigkeit) nach DIN 53 455 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

	Beispiel 11	Beispiel 12	Vergleich	Vergleich
	Erfindung Dispersion gemäß Beispiel 1	Erfindung Dispersion gemäß Beispiel 2	DE 4434554	DE 19525489
Reißdehnung	34,2 %	24,9 %	17,6 %	19,3 %
Zugfestigkeit	14,1 N/mm ²	12,94 N/mm ²	10,5 N/mm ²	7,9 N/mm ²

Das Ergebnis dieser Elastizitätsprüfungen zeigt eindeutig, daß die Reißdehnung und Zugfestigkeit der erfindungsgemäßen ausgehärteten Filme signifikant verbessert vorliegen.

Patentansprüche

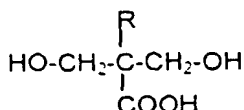
1. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane, aufgebaut aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder (meth)acryliertem Polyetherpolyesterpolyol, erhältlich durch Kondensation eines Gemisches bestehend aus:

A)

- a) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit mittleren Molekulargewichten von 40 bis 1000,
 - b) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,
 - c) 15 bis 65 Gew.-% mindestens dreiwertigen Polyolen und/oder alkoxylierten, mindestens dreiwertigen Polyolen mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen und
 - d) 15 bis 35 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, wobei die Gew.-%-Angaben sich für a), b), c) und d) zu 100 Gew.-% ergänzen;
- Weiterverarbeitung des erhaltenen Kondensationsproduktes A) aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder methacryliertem Polyetherpolyesterpolyol mit Hydroxylzahlen von 140 bis 250 mg KOH/g und Säurezahlen von 0 bis 15 mg KOH/g durch Addition in einem Gemisch

B) bestehend aus:

- e) 20 bis 40 Gew.-% des (meth)acrylierten Polyesterpolyols und/oder methacrylierten Polyetherpolyesterpolyols, erhalten durch Kondensation des Gemisches A),
- f) 10 bis 30 Gew.-% eines Additionsproduktes von ϵ -Caprolacton an Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder an alkoxyliertem Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- g) 5 bis 10 Gew.-% 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäuren mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel



- in welcher R für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, und/oder deren Salzen, erhalten durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit organischen Aminen und/oder NH₃ und
- h) 35 bis 55 Gew.-% Diisocyanat und/oder Polyisocyanat, wobei die Gew.-%-Angaben sich für e), f), g) und

h) zu 100 Gew.-% ergänzen,

sowie

C)

Dispergierung des Additionsproduktes (Prepolymers), erhalten durch Umsetzung des Gemisches B), in 50 bis 61 Gew.-% Wasser

und

D)

Kettenverlängerung des Additionsproduktes (Prepolymers), erhalten durch Umsetzung des Gemisches B) in der Dispersion C) mit 0,5 bis 3 Gew.-% eines Mono, Di- und/oder Polyamins, bezogen auf das Gewicht des Additionsproduktes (Prepolymers), erhalten durch Umsetzung des Gemisches B).

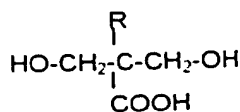
2. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane gemäß Anspruch 1, wobei die durch Umsetzung des Gemisches A) erhaltenen (meth)acrylierten Polyester- und/oder (meth)acrylierten Polyetherpolyesterpolyole Molekulargewichte von 200 bis 2000 aufweisen.
3. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei das Additionsprodukt f) ein Reaktionsprodukt aus ϵ -Caprolacton und 2-Hydroxyethylacrylat im molaren Verhältnis von 1,5 : 1 bis 1 : 3 ist.
4. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die 2,2-Dimethylolpropionsäure g) mit 70 bis 100 Äquivalent-% Triethylamin teil- bzw. neutralisiert vorliegt.
5. Verfahren zur Herstellung von wasserdispergierten, strahlenhärtbaren Polyurethanen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

A) ein Gemisch bestehend aus:

- a) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit mittleren Molekulargewichte von 40 bis 1000,
 - b) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,
 - c) 15 bis 65 Gew.-% mindestens dreiwertigen Polyolen und/oder alkoxylierten, mindestens dreiwertigen Polyolen mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen und
 - d) 15-35 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, wobei die Gew.-%-Angaben sich für a), b), c) und d) zu 100 Gew.-% ergänzen, darstellt,
- durch Erhitzen unter Wasserentfernung kondensiert wird, bis das Kondensationsprodukt mindestens mit einer Säurezahl von 0 bis 15 mg KOH/g und einer Hydroxylzahl von 140 bis 250 mg KOH/g vorliegt und die organische Wasserschlupfmittel enthaltende Kondensatlösung durch Destillation auf einen nichtflüchtigen Anteil von mindestens 94 Gew.-% gebracht wird, danach wird das erhaltene (meth)acrylierte Polyesterpolyol und/oder (meth)acrylierte Polyetherpolyesterpolyol in einem Gemisch

B) bestehend aus:

- e) 20 bis 40 Gew.-% des (meth)acrylierten Polyesterpolyols und/oder methacrylierten Polyetherpolyesterpolyols, erhalten aus dem Gemisch A),
- f) 10 bis 30 Gew.-% eines Additionsproduktes von ϵ -Caprolacton an Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder an alkoxyliertem Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- g) 5 bis 10 Gew.-% 2,2-Bis(hydroxymethyl)-alkanmonocarbonsäuren mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel



in welcher R für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, und/oder deren Salzen, erhalten durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit organischen Aminen und/oder NH_3 auf eine Reaktionstemperatur zwischen 20° und 150°C , vorzugsweise zwischen 40° und 90°C bringt und zu diesem Ansatz werden unter Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur und unter ständiger Bewegung

h) 35 bis 55 Gew.-% Diisocyanat und/oder Polyisocyanat allmählich zugefügt und so lange auf Reaktionstemperatur gehalten, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen konstant ist und einen Wert von 1 bis 4 Gew.-% erreicht hat, wobei die Gew.-%-Angaben sich für e), f), g) und h) zu 100 Gew.-% ergänzen und das erhaltene Polyurethan-Reaktionsprodukt (Prepolymer) allmählich unter gutem Rühren in auf 30 bis 50°C erwärmtem Wasser dispergiert wird, wobei die Wassermenge so bemessen vorliegt, daß sie 58 bis 62 Gew.-% beträgt; danach wird die erhaltene Dispersion mit 0,5 bis 3 Gew.-% eines Mono, Di- und/oder Polyamins, bezogen auf den Festkörpergehalt der Dispersion, allmählich unter heftigem Rühren im Temperaturbereich von 30 bis 50°C zur Kettenverlängerung des dispergierten Additionsproduktes (Prepolymers) zugegeben und auf Reaktionstemperatur gehalten, bis der Gesamtgehalt an freien Isocyanatgruppen höchstens 0,05 Gew.-% beträgt.

6. Verwendung der wasserdispergierten Polyurethane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Bindemittel in lichthärtenden Beschichtungsmitteln.

7. Verwendung nach Anspruch 6 für die Beschichtung von Holz, holzähnlichen Werkstoffen wie Furniere und Spanplatten sowie Papier und Pappe, Glas, Metallen, Textilien, Beton, Stein, Leder, gebranntem Ton, Steingut, Porzellan.

8. Verwendung der wasserdispergierten Polyurethane als Bindemittel nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von Überzügen, Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern durch Auftragen eines Lackes auf Basis der wasserdispergierten Polyurethane sowie gegebenenfalls üblichen Zusätzen auf einen Träger und Trocknen der erhaltenen Lack-schicht und Bestrahlung bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis 50°C zur strahlenchemischen Aushärtung.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 4967

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, A	EP 0 753 531 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 15. Januar 1997 * Seite 2, Zeile 26 - Seite 4, Zeile 33 * * Seite 5, Zeile 55 - Seite 6, Zeile 10; Beispiel 1 *	1, 4-8	C08G18/68 C08G18/08 C08G18/65 C09D175/14
A	EP 0 590 889 A (SERICOL LTD) 6. April 1994 * Seite 2, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 21 * * Beispiele 1, 2, 7, 8; Tabelle 1 *	1, 6, 7	
A	US 4 874 799 A (HUNG PAUL L K ET AL) 17. Oktober 1989 * Spalte 2, Zeile 22 - Spalte 7, Zeile 50 * * Beispiele 1, 5, 6 *	1, 6-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08G C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. Juni 1998	Prüfer Neugebauer, U
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (3.82) (P4/C03)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 872 502 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.10.1998 Patentblatt 1998/43

(51) Int. Cl.⁶: **C08G 18/68**, C08G 18/08,
C08G 18/65, C09D 175/14

(21) Anmeldenummer: **98104967.9**

(22) Anmeldetag: **19.03.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **14.04.1997 DE 19715382**

(71) Anmelder:
**SYNTHOPOL CHEMIE Dr. rer. pol. Koch GmbH &
CO. KG**
21614 Buxtehude (DE)

(72) Erfinder: **Benecke, Jörg, Dr.**
21279 Hollenstedt (DE)

(74) Vertreter: **Nielsch, Walter**
Siriusweg 43
22391 Hamburg (DE)

(54) **Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane**

(57) Die Erfindung betrifft wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als oder zur Herstellung von Beschichtungsmitteln. Die neuen wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurthandispersionen gestatten, Beschichtungen mit guter Chemikalienbeständigkeit und guten mechanischen Eigenschaften nach strahlen-chemischer Aushärtung herzustellen. Ferner geben die genannten neuen Dispersionen den großen Vorteil, daß die Filme bereits nach physikalischer Trocknung, also ohne Härtung, klebfreie, schleifbare Filme ergeben.

(Bibliographie - aktueller Stand) - Siehe S.2

Ausgabe 09.12.1998

CORRIGENDUM

EP 0 872 502 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als oder zur Herstellung von Beschichtungsmitteln gemäß den Patentansprüchen 1 bis 8.

5 Strahlenhärtbare, wäßrige Polyurethandispersionen gehören allgemein zu den wäßrigen, strahlenhärtbaren Bindemitteln, die bereits seit längerer Zeit bekannt sind. In dem Übersichtsartikel von R. Jentzsch und N. Pietschmann, „Ansätze des Rohstoffeinsatzes in strahlenhärtbaren Wasserlacken“, Farbe+Lack, 101. Jahrgang, 6/95, Seiten 523 bis 528, werden sie eingehend beschrieben, können aber bisher in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften nicht voll befriedigen. So zeigen Filme, hergestellt aus wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethandispersionen, Nachteile
10 bezüglich der Chemikalienbeständigkeit und der mechanischen Eigenschaften, z.B. Elastizität, Flexibilität, Härte von beschichteten Oberflächen.

DE 195 254 89 A1 betrifft Polyesteracrylurethan-Dispersionen auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyesteracrylatpräpolymeren, erhältlich durch Polyaddition von A. 40-90 Gew.-% von einem oder mehreren hydroxylgruppenhaltigen Polyesteracrylatpräpolymeren mit einem OH-Gehalt von 40-120 mg KOH/g und B. 0,1-20 Gew.-% einer oder
15 mehrerer mono- und/oder difunktioneller gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindung(en), die kationische, anionische und/oder durch Etherseinheiten dispergierend wirkende Gruppen enthalten, mit C. 10-50 Gew.-% von einem oder mehreren Polyisocyanaten sowie anschließende Umsetzung mit D. 0,1-10 Gew.-%, einem oder mehreren Di- und/oder Polyaminen. DE 195 254 89 A1 beschreibt somit strahlenhärtbare, wäßrige Dispersionen, erhältlich durch Umsetzung
20 von einem oder mehreren hydroxylgruppenhaltigen Polyesteracrylaten (Polykondensationsprodukte von Polycarbonsäuren beziehungsweise deren Anhydriden, Di- und/oder höherfunktionellen Polyolen und Acryl- und/oder Methacrylsäure) mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindung(en), die dispergierend wirkende Gruppen enthalten (zum Beispiel Bis(hydroxymethyl)propionsäure) sowie einem oder mehreren Polyisocyanat(en) (vergleiche a. a. O. Anspruch 1, Seite 2, Zeilen 63-67, Seite 3, Zeilen 7-24). Diese Dispersionen liefern nach der UV-Aushärtung Filme, die stark matt sind und deren Elastizität vielen Anforderungen nicht genügt. Ferner ist es ein Nach-
25 teil dieser Dispersionen, daß die daraus hergestellten Lacke relativ hohe Viskositätswerte aufweisen.

In DE 44 34 554 A1 ist ein wasserdispergiertes, strahlungshärtbares Polyurethan, im wesentlichen aufgebaut aus a) organischen Polyisocyanaten, b) Polyesterpolyolen, c) gegebenenfalls von b) verschiedenen Polyolen, d) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer Carboxylgruppe oder Carboxylatgruppe, e) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer
30 copolymerisierbaren ungesättigten Gruppe, f) gegebenenfalls von a) bis e) verschiedenen Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe, wobei der k-Wert des Polyurethans kleiner als 40 ist und der Gehalt an copolymerisierbaren ungesättigten Gruppen 0,01 bis 0,4 mol/100 g Polyurethan (fest) beträgt und bei der Herstellung des Polyurethan zumindest die Aufbaukomponente a), b) und e) in einer Stufe umgesetzt werden, beschrieben. DE 44 34 554 A1 umfaßt ebenfalls strahlenhärtbare, wäßrige Polyurethandispersionen, im wesentlichen aufgebaut aus
35 organischen Polyisocyanaten, Polyesterpolyolen, Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer copolymerisierbaren ungesättigten Gruppe (zum Beispiel Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit Polyolen), Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer Carboxylgruppe oder Carboxylatgruppe (zum Beispiel Hydroxycarbonsäuren, wie Dimethylolpropionsäure). Die Carboxylgruppen werden vor oder bei der Dispergierung in Wasser, zum Beispiel durch anorganische
40 und/oder organische Basen neutralisiert (vergleiche a. a. O. Anspruch 1, Seite 3, Zeilen 43-50).

Die angegebenen Polyurethandispersionen liefern, als Film aufgetragen, nach der Ablüftung des Wassers ohne UV-Lichthärtung noch nicht völlig klebfreie Filme. Auch die Viskosität der damit hergestellten Lacke ist relativ hoch. Es ist auch erwünscht, daß die Dispersionen der Erfindung in einer hinnehmbaren Zeit physikalisch trocknen, d.h., daß
45 nach Ablüften des Wassers bereits ein trockener, möglichst klebfreier Film mit mechanisch beanspruchbarer Oberfläche vorliegt, bevor dieser dann durch energiereiche Strahlung gehärtet wird. So gibt es, insbesondere auf Oberflächen mit großen Profiltiefen bestimmte Bereiche, die von der energiereichen Strahlung nicht erfaßt werden, so daß auch dort eine physikalische Trocknung einen trockenen und damit klebfreien Film erzeugen kann.

Es ist daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, neue wäßrige, strahlenhärtbare Polyurethandispersionen zur Verfügung zu stellen, die Beschichtungen mit guter Chemikalienbeständigkeit und guten mechanischen Eigenschaften, wie z.B. hoher Elastizität, guter Fülle und gleichzeitig hoher Härte nach der Strahlenhärtung, ergeben. Lacke,
50 die die wasserdispergierten, strahlenhärtbaren Polyurethane der Erfindung enthalten, sollen eine relativ niedrige Viskosität aufweisen. Außerdem sollen diese Dispersionen eine gute Vermischbarkeit, auch ohne zusätzliche mechanische Dispergierung, mit handelsüblichen Photoinitiatoren zeigen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, daß die Filme der aufgetragenen wäßrigen Polyurethandispersionen bereits nach physikalischer Trocknung, also
55 ohne Härtung mit energiereicher Strahlung, klebfreie, schleifbare Filme ergeben, die anschließend strahlenchemisch zu kratzfesten und chemikalienbeständigen Überzügen härten und die bei der eingangs angegebenen Diskussion des Standes der Technik angegebenen Nachteile nicht aufweisen. Ferner sollen Lacke, die die wasserdispergierten, strahlenhärtbaren Polyurethane der Erfindung enthalten, ausgehärtete Filme liefern, die „blockfest“ sind. Demgemäß wur-

den wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane gefunden, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Bindemittel in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln gemäß den Patentansprüchen 1 bis 8.

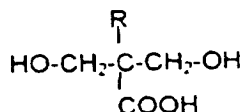
Gegenstand der Erfindung sind wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane, aufgebaut aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder (meth)acryliertem Polyetherpolyesterpolyol, erhältlich durch Kondensation eines Gemisches bestehend aus:

A)

- a) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit mittleren Molekulargewichten von 40 bis 1000,
 - b) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,
 - c) 15 bis 65 Gew.-% mindestens dreiwertigen Polyolen und/oder alkoxylierten mindestens dreiwertigen Polyolen mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen und
 - d) 15 bis 35 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, wobei die Gew.-%-Angaben sich für a), b), c) und d) zu 100 Gew.-% ergänzen;
- Weiterverarbeitung des erhaltenen Kondensationsproduktes aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder (meth)acryliertem Polyetherpolyesterpolyol mit Hydroxylzahlen von 140 bis 250 mg KOH/g und Säurezahlen von 0 bis 15 mg KOH/g durch Additionsreaktion in einem Gemisch

B) bestehend aus

- e) 20 bis 40 Gew.-% des (meth)acrylierten Polyesterpolyols und/oder Polyetherpolyesterpolyols, erhalten durch Kondensation des Gemisches A),
- f) 10 bis 30 Gew.-% eines Additionsproduktes von ϵ -Caprolacton an Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder an alkoxyliertem Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- g) 5 bis 10 Gew.-% 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäuren mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel



- in welcher R für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, und/oder deren Salzen, erhalten durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit organischen Aminen und/oder NH_3 und
- h) 35 bis 55 Gew.-% Diisocyanat und/oder Polyisocyanat, wobei die Gew.-%-Angaben sich für e), f), g) und h) zu 100 Gew.-% ergänzen,

sowie

C)

Dispergierung des Additionsproduktes, erhalten durch Umsetzen des Gemisches B) in 50 bis 61 Gew.-% Wasser

und

D)

Kettenverlängerung des Additionsproduktes, erhalten durch Umsetzen des Gemisches B) in der Dispersion C) mit 0,5 bis 3 Gew.-% eines Mono-, Di- und/oder Polyamins, bezogen auf das Gewicht des Additionsproduktes, erhalten durch Umsetzen des Gemisches B).

Die durch Kondensation des Gemisches A) erhältlichen Polyesterpolyole können in Form von (meth)acrylierten Polyester- und/oder (meth)acrylierten Polyetherpolyesterpolyolen mit Molekulargewichten von 200 bis 2000 vorliegen. Bevorzugt werden hierfür Molekulargewichte von 300 bis 1500.

Bei den (meth)acrylierten Polyesterpolyolen und/oder (meth)acrylierten Polyetherpolyesterpolyolen handelt es sich um Polykondensationsprodukte, basierend auf Polycarbonsäuren bzw. -soweit existent- deren Anhydrid, Di- und höherfunktionellen Polyolen und Acryl- und/oder Methacrylsäure. Die Herstellung von (meth)acrylierten Polyesterpolyolen ist z.B. in US-PS 4206205, DE-OS 40404290, DE-OS 3316592 und DE-OS 3704098 beschrieben.

Als aliphatische und/oder cycloaliphatische Diole (a) seien beispielsweise genannt: Ethylenglycol, Di- und Triethylenglycol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Di- und Tripropylenglycol, (Propylenglycole), 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Methylpentandiol, Ethyl-1,4-butandiol, Neopentylglycol, Cyclohexandiol, Dimethylolcyclohexan.

In die Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid (b) gehören beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- oder Hexahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure.

Als mindestens dreiwertige Polyole (c) werden folgende Hydroxylverbindungen als Beispiele genannt: Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Glycerin. Beispiele für vierwertige Polyole sind die Alkohole Pentaerythritol und Di-Trimethylolpropan, ein sechswertiges Polyol ist z.B. das Di-Pentaerythritol. Weitere einsetzbare mindestens dreifunktionelle Hydroxyverbindungen sind die niedermolekularen Addukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an die vorstehend genannten dreiwertigen Alkohole. Beispiele für diese alkoxylierten Polyol-Handelsprodukte sind die Polyol®-Typen TP 08, TP 30, TP 70, TP 200 und TS 30 der Fa. Perstorp sowie die vergleichbaren Typen anderer Hersteller. Beispiel für vierwertige alkoxylierte Alkohole sind die Pentaerythritol-Addukte Polyol® PP 50, PP 150, PS 85, ebenfalls von der Fa. Perstorp. Die Buchstaben und Zahlen der vorstehenden Perstorp-Produkte bedeuten: Erstes T ist Basispolyol Trimethylolpropan, erstes P ist Basispolyol Pentaerythritol, zweites P ist primäre OH-gruppe (ethoxyliert), S ist sekundäre OH-gruppe (propoxyliert), 08 ist Alkoxylierungsgrad 0,8 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 30 ist Alkoxylierungsgrad 3 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 50 ist Alkoxylierungsgrad 5 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 70 ist Alkoxylierungsgrad 7 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 85 ist Alkoxylierungsgrad 8,5 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 150 ist Alkoxylierungsgrad 15 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 200 ist Alkoxylierungsgrad 20 Mol auf 1 Mol Basispolyol.

Vorteilhaft ist die Verwendung eines Schleppmittels zum selektiven Auskreisen des Reaktionswassers bei der Kondensation durch Erhitzen des Gemisches auf 60 bis 150 °C zur Herstellung des Kondensationsproduktes A). Hierfür sind zahlreiche Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische sowohl aromatischer als auch aliphatischer und cycloaliphatischer Natur geeignet. Beispiele hierfür sind Toluol, Xylol, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, handelsübliche Kohlenwasserstoffgemische wie z.B. Petrolether, Petroleumbenzine, Ligroin und sogenannte Spezialbenzine (Siedegrenzen 70 bis 140 °C).

Die Menge an zuzusetzendem Schleppmittel liegt im Bereich von 5 bis 100 Gew.-%, bei n-Heptan vorzugsweise zwischen 30 und 50 Gew.-% der Einwaage der Polyester-Ausgangsstoffe, nämlich a) bis d).

Beispiele für mitzuverwendende Veresterungskatalysatoren sind starke Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäure. Die zuzusetzende Menge liegt zwischen 0,1 und 3 Gew.-% der genannten Ausgangsstoffe; für p-Toluolsulfonsäure erwiesen sich 0,5 bis 1,5 Gew.-% als optimal.

Die vorzeitige Polymerisation der (Meth)Acrylsäure sowie ihrer Reaktionsprodukte im Reaktionsgemisch wird überwiegend durch den Zusatz von an sich bekannten Inhibitoren für diesen Zweck verhindert. Beispiele hierfür sind Hydrochinon, Verbindungen vom Typ der Hydrochinonalkylether, des 2,6-Di-tert.-butylphenols, der N-Nitrosamine, der Phenothiazine und der Phosphorigsäureester, welche allein oder auch in Kombination eingesetzt werden können. Je nach Wirksamkeit liegt die zuzusetzende Inhibitormenge zwischen 0,01 und 0,4 Gew.-% der genannten Ausgangsstoffe. Zusätzlich zur Inhibierung durch vorstehend genannte Inhibitoren ist es zweckmäßig, durch oder über das Reaktionsgemisch einen schwachen Strom aus Luft, Sauerstoff oder ein Luft-/Stickstoff-Gemisch zu leiten, um die Polymerisation der freien Acrylsäure und/oder Methacrylsäure vor allem im Brüdensystem zu verhindern.

Das so erhaltene Kondensationsprodukt A) weist nach destillativer Entfernung des Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisches, gegebenenfalls im Vakuum, erwünschte Säurezahlen zwischen 0 und 15 mg KOH/g und Hydroxylzahlen zwischen 140 und 250 mg KOH/g (bezogen auf den nichtflüchtigen Anteil) auf, die in Abhängigkeit zu den eingesetzten Rohstoffen, ihren Mengenverhältnissen sowie den Reaktionsbedingungen stehen.

Das bevorzugteste Additionsprodukt f) ist ein Reaktionsprodukt aus ϵ -Caprolacton und 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis von 1 : 1. Jedoch sind Additionsprodukte, beschrieben in DE 3027776, durch äquivalente Umsetzung von ϵ -Caprolacton mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten erhalten, ebenfalls einsetzbar.

Als Beispiele für diese speziellen Hydroxy(meth)acrylate gelten Verbindungen, die mindestens eine, vorzugsweise eine copolymerisierbare ungesättigte Gruppe und mindestens eine, vorzugsweise eine gegenüber ϵ -Caprolacton reaktive Gruppe aufweisen.

Beispielhaft werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat genannt; vorzugsweise wird jedoch 2-Hydroxyethylacrylat für die Addition an ϵ -Caprolacton verwendet. Die Addition erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 60 und 130 °C und in Gegenwart von 0,01 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten ϵ -Caprolactons, einer bekannten Organozinnverbindung aus der Gruppe Dibutylzinnoxid, Dioctylzinnoxid, Dibutylzinnglykolat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndiacetat, Dilaurylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder Dibutylzinmaleat. Die Umsetzung erfolgt zweckmäßigerweise in Abwesenheit eines zusätzlichen Lösungsmittels in der Weise, daß man den Hydroxyalkyl(meth)acrylatester zusammen mit der Organozinnverbindung vorlegt und das ϵ -Caprolacton

langsam zudosiert. Vorteilhaft ist es, wenn man nach beendeter Zudosierung das Reaktionsgemisch noch 2 bis 3 Stunden auf der Reaktionstemperatur hält. Empfehlenswert ist es ferner, zur Vermeidung einer thermisch initiierten Polymerisation Luft oder ein Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch durch das Reaktionsgemisch zu leiten.

Das so erhaltene Addukt erfordert keinerlei Aufarbeitung, sondern kann vielmehr direkt zu dem, gemäß dieser Erfindung beschriebenen Reaktionsgemisch B) zugefügt werden.

Durch die Addition der weiteren Aufbaukomponente g), in diesem Falle 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäure mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen, teil- oder vollneutralisiert durch ein organisches Amin und/oder NH_3 , werden die Polyurethane selbst dispergierbar, d.h. beim Dispergieren in Wasser werden keine Dispergierhilfsmittel wie Schutzkolloide oder Emulgatoren benötigt.

Beispiele für solche 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäuren sind z.B. 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure.

Die Teilneutralisation oder auch die vollständige Neutralisation der Carboxylgruppe geschieht hierbei durch Zugabe von 70 bis 100 Äquivalent-% eines organischenamins und/oder NH_3 . Zu den organischen Aminen zählen primäre, sekundäre oder vorzugsweise tertiäre Amine wie z.B. Triethylamin.

Als Aufbaukomponente h) werden Diisocyanate und/oder Polyisocyanate verwendet. Als Diisocyanate werden beispielsweise Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Octamethylen-diisocyanat, Decamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, Tetradecamethylen-diisocyanat, Trimethylenhexandiisocyanat oder Tetramethylen-diisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate, wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan oder aromatische Diisocyanate, wie 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol, Tetramethylxylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 4,4' und 2,4-Diisocyanatodiphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat sowie Isoprenyldimethyltoluylendiisocyanat, verwendet. Bei den Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-isocyanato-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanatring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 21,5 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5. Bei Urettdiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten. Die Urettdiisocyanate können z.B. als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den Isocyanatgruppen enthaltenen Polyisocyanaten, eingesetzt werden.

Bei den zur Kettenverlängerung bzw. Kettenvernetzung eingesetzten Verbindungen D) handelt es sich z. B. um mindestens difunktionelle Amin-Kettenverlängerer bzw. -vernetzer, welche mindestens zwei primäre, zwei sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten und deren Wasserstoffatome schneller mit Polyisocyanaten als mit Wasser reagieren. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminohexan, Amino-3-aminomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin), 4,4'-Diaminodi-cyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-amino-methyloctan.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Additionsverbindung B) erfolgt durch Umsetzung der Komponenten e) bis h) in einer Stufe. Es werden die Komponenten e) bis g) unter ständigem Rühren vorgelegt und die Komponente h) wird kontinuierlich zudosiert. Die Reaktion wird vorzugsweise ohne Verwendung eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 20 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 90 °C. Der Reaktionsverlauf kann durch die Abnahme der funktionellen Gruppen, insbesondere der Isocyanatgruppen, verfolgt werden. Die Additionsreaktion ist beendet, sobald im Additionsprodukt von 1,0 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 3,0 Gew.-% Isocyanat, enthalten sind.

Danach wird das Additionsprodukt in Wasser vorzugsweise im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C dispergiert. Der Gehalt des Polymeren im Wasser kann insbesondere zwischen 39 bis 50 Gew.-% liegen, vorzugsweise zwischen 39 bis 41 Gew.-%. Dieses in Wasser dispergierte Additionsprodukt wird anschließend unter Rühren kontinuierlich mit einem Mono-, Di und/oder Polyamin als Kettenverlängerer versetzt. Bei dieser Umsetzung ist darauf zu achten, daß am Reaktionsende kein Isocyanat mehr vorhanden ist.

Die in der beschriebenen Weise hergestellten, strahlenhärtbaren, wäßrigen Polyurethan-Dispersionen stellen helle, opak und bläulichige Dispersionen dar. Sie ergeben bereits nach physikalischer Trocknung klebfreie Filme und härten durch strahlenchemisch induzierte Polymerisation unter Einwirkung von Elektronen-, Röntgen- oder Gamma-Strahlen oder nach Zusatz geeigneter Photoinitiatoren, beispielsweise Benzo-Amin-Kombinationen, Acyldiphenylphosphinoxiden oder vorzugsweise α -spaltbarer Carbonylverbindungen, wie z.B. Acetophenon-Derivaten, durch UV-Bestrahlung schnell zu harten und hochvernetzten Filmen aus.

Die Verarbeitung zu strahlungshärtbaren Überzugsmitteln, Lacken, Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern erfolgt nach den an sich bekannten Verfahren.

Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren, wäßrigen Dispersionen können weitere Zusätze, z.B. Pigmente, Farbstoffe, 55

Die Verarbeitung zu strahlungshärtbaren Überzugsmitteln, Lacken, Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern erfolgt nach den an sich bekannten Verfahren.

Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren, wäßrigen Dispersionen können weitere Zusätze, z.B. Pigmente, Farbstoffe,

Füllstoffe, Verdickungsmittel und in der Lacktechnologie übliche Hilfsmittel, enthalten. Die Applikation kann nach den in der Lack- und Farbenindustrie üblichen Methoden, wie Walzen, Spritzen, Gießen u.ä., erfolgen. Bevorzugte Substrate sind Holz, holzähnliche Werkstoffe wie Furniere und Spanplatten sowie Papier und Pappe, Glas, Metalle, Textilien, Beton, Stein, Leder, gebrannter Ton, Steingut, Porzellan. Nach dem Auftragen als Überzugsmittel auf einen Träger und Trocknen der erhaltenen Beschichtung wird bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis 50 °C durch geeignete Bestrahlung strahlenchemisch ausgehärtet.

Beispiele

Das Verfahren der Erfindung wird durch folgende Beispiele verdeutlicht.

Beispiel 1

Herstellung des Kondensationsproduktes A1) (acryliertes Polyesterpolyol aus den Komponenten a, b, c und d):

224,9 g Hexandiol-1,6, 96,6 g Trimethylolpropan, 146,0 g Adipinsäure, 144,3 g Acrylsäure, 3,1 g p-Toluolsulfonsäure, 1,7 g Hydrochinonmonomethylether, 0,6 g 2,6-Di-tert.-Butylkresol und 250 g n-Heptan setzt man 10 Stunden bei 96 °C unter Rühren, Rückflußkochen und Wasserabscheiden um. Im Wasserstrahlvakuum wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die OH-Zahl beträgt 170 mg KOH/g, die Säurezahl 1,2 mg KOH/g und die dynamische Viskosität 530 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C. Das gemessene, mittlere, Molgewicht (M_n) beträgt 630, M_w beträgt 1540, die errechnete Dispersität ist 2,44.

Herstellung des Additionsproduktes (1) gemäß Beispiel 3a) aus der DE-PS 30 27 776 (als Komponente f):

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter, Rückflußkühler und regelbarer Heizung versehenen Reaktionsgefäß werden 55,0 g 2-Hydroxyethylacrylat (stabilisiert mit 700 ppm HQMME) und 0,059 g Dibutylzinnoxid vorgelegt. Unter intensivem Durchleiten von Luft wird auf 110 °C erhitzt, und es werden innerhalb von 1 Stunde 45,94 g ϵ -Caprolacton über den Tropftrichter zudosiert. Es wird noch 3 Stunden unter Rühren auf 110 °C erhitzt, bis eine Viskosität im Bereich von 66-70 Sek. bei 23 °C (DIN EN ISO 2431) erreicht ist.

Herstellung der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion 1:

Zu einem Gemisch aus 200 g des Kondensationsproduktes A1 (e1), 68,4 g des Additionsproduktes f1), 36,0 g 2,2-Bis-(hydroxymethyl)propionsäure und 23,9 g Triethylamin werden 214,0 g Isophorondiisocyanat unter Rühren bei Temperaturen von 55 bis 70 °C innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Während der Nachreaktion bei der Temperatur von 75 bis 80 °C fällt der NCO-Gehalt auf den konstanten Wert von 2,2 Gew.-%. Anschließend dispergiert man das erhaltene Prepolymer unter starkem Rühren in 749,4 g Wasser bei einer Temperatur von 38 bis 42 °C. Danach wird die erhaltene Dispersion mit einem Gemisch aus 9,6 g Ethylendiamin und 14,3 g Wasser innerhalb von 15 min. bei gleicher Temperatur tropfenweise versetzt. Danach wird noch so lange nachgerührt, bis IR-spektroskopisch kein Isocyanat bei 2270 cm^{-1} mehr nachweisbar ist.

Nichtflüchtiger Anteil: 40,8 Gew.-%; pH-Wert: 7,3; Viskosität DIN-Auslaufbecher mit 4mm Auslauföffnung bei 20 °C: 23 sek., dynamische Viskosität 30 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C.

Beispiel 2

Herstellung des Kondensationsproduktes A2) (acryliertes Polyesterpolyol aus den Komponenten a, b, c und d):

112,6 g Hexandiol-1,6, 48,3 g Trimethylolpropan, 73,4 g Adipinsäure, 197,0 g ethoxyliertes Pentaerytritol (Polyol® PP 50, OHZ: 630, Fa. Perstorp) 180,5 g Acrylsäure, 5,6 g p-Toluolsulfonsäure, 1,5 g Hydrochinonmonomethylether, 0,73 g Hydrochinon, 0,56 g Unterphosphorige Säure, 0,56 g Triphenylphosphit, 0,06 g Phenothiazin und 262 g n-Heptan setzt man 9 Stunden bei 96 °C unter Rühren, Rückflußkochen und Wasserabscheiden um. Im Wasserstrahlvakuum wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die OH-Zahl beträgt 143 mg KOH/g, die Säurezahl 3,9 mg KOH/g und die dynamische Viskosität 530 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C.

Herstellung des Additionsproduktes f2) gemäß Beispiel 3a) aus der DE-PS 30 27 776 (als Komponente f):

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter, Rückflußkühler und regelbarer Heizung versehenen Reaktionsgefäß werden 55,0 g 2-Hydroxyethylacrylat (stabilisiert mit 700 ppm HQMME) und 0,059 g Dibutylzinnoxid vorgelegt.

Unter intensivem Durchleiten von Luft wird auf 110 °C erhitzt, und es werden innerhalb von 1 Stunde 45,94 g ε-Caprolacton über den Tropftrichter zudosiert. Es wird noch 3 Stunden unter Rühren auf 110 °C erhitzt, bis eine Viskosität im Bereich von 66-70 Sek. bei 23 °C (DIN EN ISO 2431) erreicht ist.

5 Herstellung der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion 2:

Zu einem Gemisch aus 200 g des Kondensationsproduktes A2 (e2), 68,4 g des Additionsproduktes f1), 36,4 g 2,2-Bis-(hydroxymethyl)propionsäure und 23,9 g Triethylamin werden 214,0 g Isophorondiisocyanat unter Rühren bei Temperaturen von 55 bis 80 °C innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Während der Nachreaktion bei der Temperatur von 75 bis 80 °C fällt der NCO-Gehalt auf den konstanten Wert von 2,4 Gew.-%. Anschließend dispergiert man das erhaltene Prepolymer unter starkem Rühren in 749,4 g Wasser bei einer Temperatur von 38 bis 42 °C. Danach wird die erhaltene Dispersion mit einem Gemisch aus 9,6 g Ethylendiamin und 14,3 g Wasser innerhalb von 15 min. bei gleicher Temperatur tropfenweise versetzt. Danach wird noch so lange nachgerührt, bis IR-spektroskopisch kein Isocyanat bei 2270 cm⁻¹ mehr nachweisbar ist.

15 Nichtflüchtiger Anteil: 39,7 Gew.-%; pH-Wert: 8,0; Viskosität DIN-Auslaufbecher mit 4mm Auslauföffnung bei 20 °C: 27 sek., dynamische Viskosität 60 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C.

Beispiel 3

20 Lackanwendungstechnische Prüfung der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion:

Der wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 1 wurde 2 Gew.-% des Photoinitiators 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (Darocur 1173[®], Ciba Geigy) zugesetzt. Dieser wäßrige Lack wurde in einer Schichtdicke von 120µm auf einer Glasplatte aufgetragen, bei 50 °C 5 min getrocknet und nach 1 Stunde die Pendelhärten (König, DIN 53157) bestimmt. In gleicher Weise wurde wieder verfahren, jedoch nach der Abluftung des Wässers in 5 min. bei 50 °C wurde eine UV-Lichthärtung (100 W/cm) bei unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten (5 bis 30 m/min) durchgeführt. Die Ergebnisse der Pendelhärteprüfungen sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel 4

30 Prüfung der Lackoberfläche auf Fülle, Elastizität, Schleifbarkeit und Chemikalienbeständigkeit:

Für die Beurteilung der Lackoberfläche wurde ein seidenglänzender Klarlack rezeptiert. Es wurden 75 g der erfindungsgemäß hergestellten, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 1 mit 2 g Photoinitiator 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (Darocur 1173[®], Fa. Ciba Geigy), 0,3 g Surfynol 104 E (Fa. Air Products), 0,3 Byk 346 (Fa. Byk Chemie), 0,1 g Disperse Ayd W22 (Fa. Daniel-Products), 3,0 g Aquacer 513 (Fa. Byk Cera), 2 g Mattierungsmittel TS 100 (Fa. Degussa) und 5 g Verdickungsmittel Acrysol RM 8 (Fa. Rohm&Haas) vermischt. Der Lack wurde mit Wasser auf eine Auslaufzeit von 40 sek. im DIN-Auslaufbecher mit Auslaufdurchmesser von 4mm bei 20 °C eingestellt und mit ca. 70 g/m² auf einem Träger aus Holz (Nußbaum) aufgesprüht. Nach einer Trocknungszeit von 5 Minuten bei 50 °C wird mit UV-Bestrahlung (100 W/cm, 5 m/min) gehärtet und die Oberfläche geschliffen. Hierauf folgt ein zweiter Arbeitsgang mit gleicher Formulierung und gleicher Vorgehensweise. Die fertig applizierten Lackoberflächen wurden nach Aussehen (Fülle), Verlauf, Elastizität, Schleifbarkeit und Chemikalienbeständigkeit nach DIN 68861 - 1B [(Prüfmittel: 48 Gew.-% Ethanol, Aceton, 10 Gew.-% Ammoniak, Kaffee, Wasser, Rotwein und Dibutylphthalat (Weichmacher))] beurteilt und geprüft. Die Ergebnisse dieser anwendungstechnischen Prüfungen sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

50

55

Tabelle 1

Pendelhärte nach physikalischer Trocknung DIN 53157)	43 sek.
Pendelhärte nach physikalischer Trocknung und UV-Härtung (DIN 53157)	
5 m/min	175
10 m/min	147
15 m/min	134
20 m/min	113
25 m/min	111
30 m/min	107
Chemikalienbeständigkeit (DIN 68861-1B) des Lackes für Prüfmittel :	
Wasser	i.O
48 % Ethanol	i.O
Aceton	i.O
10 % Ammoniak	i.O
Kaffee	i.O
Rotwein	i.O
Dibutylphthalat	i.O
Elastizität (Spanprobe)	sehr elastisch
Schleifbarkeit (Körnung 320)	sehr gut
Verlauf	sehr gut

Die in Tabelle 1 gemessenen Pendelhärten nach physikalischer Trocknung zeigten bereits das Vorliegen einer mechanisch beanspruchbaren Oberfläche an.

Die in Tabelle 1 gemessenen Pendelhärten nach physikalischer Trocknung und strahlenchemischer UV-Härtung sowie die ermittelten Chemikalienbeständigkeiten (DIN 68861-1B) der Lackfilme zeigen deutlich, daß die eingangs der Beschreibung angegebenen Aufgaben der Erfindung gelöst worden sind.

Beispiel 5

Blockfestigkeitsprüfung:

Auch die Erfüllung der Anforderungen an die sog. „Blockfestigkeit“ (vergl. Fenster und Fassade 2/91, S. 45 u. 46; ISO 4622 second edition 1992-12-15) ist für strahlenhärtende, wäßrige Polyurethandispersionen eine wichtige Eigenschaft. Die Prüfung sollte immer dann durchgeführt werden, wenn nicht bekannt ist, ob beschichtete Flächen, die sich berühren, zum Verblocken neigen. Zur Beurteilung der Lackoberfläche wurde mit der Dispersion aus Beispiel 2 ein weiterer wäßriger Lack hergestellt. Hierzu wurde 1,5 Gew.-% des Photoinitiators Irgacure 500 (Ciba Spezialitätenchemie) zugesetzt. Dieser Lack wurde in einer Schichtdicke von 150 µm auf zwei angeschliffenen Melaminfolien aufgebracht. Die Melaminfolien sind auf einer ca. 1cm dicken Pressspanplatte als Trägermaterial verpresst. Durch Trocknung bei 50 °C innerhalb von einer Stunde wird das Wasser abgelüftet. Es folgte eine UV-Lichthärtung (100 W/cm) der beiden Filme bei einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min. Danach wurden die beiden Lackoberflächen nach ISO 4622 aufeinander verpreßt. Hierzu dienten 4 Schraubzwingen, die kräftig an den vier Ecken der Trägerplatten verschraubt wurden. Der

Verpresszeit betrug 15 Stunden, die Verpresstemperatur 50 °C. Nach der abgelaufenen Zeit wurden die Schraubzwingen gelöst. Die beiden Filmoberflächen ließen sich leicht voneinander ohne Schaden (lose anliegend) entfernen. Damit ist die Blockfestigkeit des ausgehärteten Films nachgewiesen worden.

5 Beispiel 6

Verträglichkeitsprüfungen:

Zur Beurteilung der Vermischbarkeit und Verträglichkeit mit handelsüblichen Photoinitiatoren wurden 98 g der erfindungsgemäß hergestellten, wäßrigen Polyurethan-Dispersion 1 mit jeweils 2 g eines der in Tabelle 2 aufgeführten Photoinitiatoren per Hand verrührt (Lackmesser). Die erhaltenen jeweiligen Mischungen wurden auf Glas mit 120 µm Schichtdicke gerakelt, und nach Ablüften des Wassers wurden die Filme optisch beurteilt. Außerdem wurden nach 24 Stunden die Vermischungen auf Homogenität (Absetzverhalten) geprüft.

Tabelle 2

Photoinitiator	Einarbeitbarkeit	Aussehen des Films	Absetzverhalten (24 Std).
Irgacure 500 ¹	gut	klar	nein
Irgacure 184 ¹	sehr gut	klar	nein
Darocur 1173 ¹	sehr gut	klar	nein
Darocur 4265 ¹	gut	klar	nein
Benzophenon	gut	klar	nein
Lucirin TPO ²	gut	klar	nein
CGI-1700 ¹	gut	klar	nein
CGI-1800 ¹	schlecht	fester Rückstand	ja
Esacure KIP 100 F ³	gut	klar	nein
Esacure KIP EM ³	sehr gut	klar	nein
Esacure Tzt ³	gut	klar	nein

¹ Ciba Spezialitätenchemie

² BASF AG

³ Lamberti

Tabelle 2 verdeutlicht die Möglichkeit der Einarbeitbarkeit von handelsüblichen Photoinitiatoren, den Einfluß derselben auf die Filmeigenschaften sowie das Absetzverhalten im Lackansatz gemäß der Erfindung.

Beispiel 7 sowie 2 Vergleiche

Viskositätsvergleichsuntersuchungen an Lacken, die als Bindemittel wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane enthalten:

In der folgenden Tabelle 3 sind die Lackrezepturen und Viskositätswerte angegeben.

Tabelle 3

	Erfindung	DE 4434554 Vergleich	DE 19525489 Vergleich
5	UV-Dispersion 40 %ig (gemäß Beispiel 1)	76,0 g	76,0 g
	Irgacure 500 ¹	2,0 g	2,0 g
	Surfynol 104-E ²	0,3 g	0,3 g
10	Byk 346 ³	0,3 g	0,3 g
	Disperse Ayd W22 ⁴	0,1 g	0,1 g
	Dem. Wasser	12,3 g	12,3 g
15	Aquacer 513 ⁵	3,0 g	3,0 g
	TS 100 ⁶	1,0 g	1,0 g
	Acrysol RM 8 (10% in H ₂ O) ⁷	5,0 g	5,0 g
20 min. Dissolver (Zahnscheibe)			
20	Viskosität (Auslaufzeit) gemessen nach DIN 53221 bei 20 °C, 4mm-Becher	19 sek.	84 sek.
			145 sek.

¹ Ciba Spezialitätenchemie² Air Products³ Byk Chemie⁴ Daniel Products⁵ Byk Cera⁶ Degussa⁷ Rohm&Haas

Beispiel 8 sowie 2 Vergleiche

Prüfung von 120 µm Naßfilmen mit den Lacken gemäß Tabelle 3 nach Ablüften des Wassers in 5 Minuten bei 50 °C auf Klebrigkeit (nach physikalischer Trocknung):

Tabelle 4

Erfindung	DE 4434554	DE 19525489
nicht klebrig	klebrig	leicht klebrig

Das Ergebnis der Filmprüfungen des Produktes gemäß DE 4434554 A1 bezüglich der Klebrigkeit wird auch dort auf Seite 4, Zeilen 65 bis 66 bestätigt, wo angegeben ist, daß die Polyurethane schon nach dem physikalischen Trocknen eine weitgehend klebfreie, trockene Beschichtung liefern. Der Vorteil der aus den erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen erhaltenen Lackfilme, ergibt sich daraus, daß diese ohne Härtung bereits klebfrei und schleifbar vorliegen.

Beispiel 9

Wässriger UV-Klarlack, seidenglänzend:

Ein Gemisch aus 75 g der Polyurethandispersion gemäß Beispiel 1 wird mit 1,0 g Irgacure 500 (Ciba Spezialitätenchemie), 0,3 g Surfynol 104 E (Air Products), 0,3 g Byk 346 (Byk Chemie), 0,1 g Disperse Ayd W 22 (Daniel-Products), 3,0 g Aquacer 513 (Byk Cera), 2,0 g TS 100 (Degussa), 5,0 g Acrysol RM 8 (1/10 in Wasser) (Rohm & Haas) wird 20 min. im Dissolver (Zahnscheibe) homogenisiert. Mit 13,3 g demineralisiertem Wasser wird auf 100,0 g Gesamtgewicht des UV-Klarlackes eingestellt. Dieser Lack hat eine Auslaufzeit von 30 sek. im 4 mm-Auslaufbecher bei 20 °C. Wie in Beispiel 4 angegeben, wurden Filme auf Nußbaumholz aufgetragen und mit UV-Bestrahlung gehärtet. Die ausgehärteten Filme wurden nach DIN 68861-1B geprüft. Es wurden ebenfalls die in Fortsetzung Tabelle 1 angegebenen Prüf-

ergebnisse erzielt. Bemerkenswert ist, daß in diesem Beispiel im Gegensatz zum Beispiel 4 sowie Beispiel 7, die Menge des Photoinitiators halbiert vorliegt.

Ferner wurde der Lack gemäß Beispiel 9 im Beispiel 10 eingesetzt.

5 Beispiel 10

Wäßriger UV-Weißlack, seidenglänzend:

Ein Gemisch aus 24,6 g demineralisiertem Wasser, 0,5 g Bentone EW (Kronos), 3,0 g Propylenglycol, 0,3 g Hydro-
 10 palat 3204 (Henkel AG), 0,3 g Disperbyk 184 (Byk Chemie), 65,0 g Kronos 2190 (Kronos Titan), 6,0 g Disperbyk 130
 (Byk Chemie), 0,3 g Surfynol 104 E (Air Products) wird 30 min. im Dissolver (Zahnscheibe) zu einer Pigmentpaste
 homogenisiert.

15,0 g dieser weißen Paste werden dann mit 84,0 g des wäßrigen Klarlackes, gemäß Beispiel 9 und 1,0 g Irgacure
 1700 (Ciba Spezialitätenchemie) 10 min. durch Rühren gut vermischt. Dieser Weißlack wurde mit Wasser auf eine Aus-
 15 laufzeit von ca. 25 sek. im DIN-Auslaufbecher mit Auslaufdurchmesser von 4 mm bei 20 °C eingestellt und mit ca. 70
 g/m² auf einem Träger aus Holz (Kiefernholz) aufgesprüht. Nach einer Trocknungszeit von 5 Minuten bei 50 °C wird mit
 UV-Bestrahlung (je 100 W/cm, Hg-Hochdruck und Ga-dotiertem Hg-Hochdruckstrahler, 5 m/min) gehärtet und die
 Oberfläche geschliffen. Hierauf folgt jeweils ein zweiter und dritter Arbeitsgang mit gleicher Formulierung und gleicher
 20 Vorgehensweise. Die fertig applizierten Lackoberflächen wurden nach Aussehen (Fülle), Verlauf, Elastizität, Schleifbar-
 keit und Chemikalienbeständigkeit nach DIN 68861 - 1B [(Prüfmittel: 48 Gew.-% Ethanol, Aceton, 10 Gew.-% Ammo-
 niak, Kaffee, Wasser, Rotwein und Dibutylphthalat (Weichmacher)) beurteilt und geprüft. Die Ergebnisse dieser
 anwendungstechnischen Prüfungen sind in der folgenden Tabelle 5 aufgeführt.

25 Tabelle 5

Prüfmittel	Ergebnis	Bemerkung
Essigsäure (5 %)	0	
Reinigungslösung	0	
30 Ethanol (48 %)	0	
Benzin 100/140	0	
Aceton	0	
35 Ethyl-/Butylacetat (1:1)	0	
Ammoniak (10 %)	0	
Natriumcarbonat (10 %)	0	
Kaffee	2	leicht braun
40 Cola	0	
Demineralisiertes Wasser	0	
Butter	0	
45 Lippenstift	0	
Senf, mittelscharf	2	leicht gelb
Rotwein	2	leicht rosa
50 Palatinol C™ (40 °C)	0	

Für die Fälle, daß die Weißlackierung durch Kaffee, Senf und Rotwein keine Verfärbung aufweisen darf, ist dies
 leicht durch eine Decklackierung mit dem Klarlack gemäß Beispiel 9 erzielbar.

Beispiele 11 und 12 sowie 2 Vergleiche

Elastizitätsprüfungen der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion:

100 g der Dispersionen gemäß den Beispielen 1 und 2 und auch zwei Vergleichsbeispielen gemäß DE 4434554 und DE 19525489 wurden mit 2,0 g eines Photoinitiators (Ilgacure® 500) versetzt. Die Lacke wurden in eine Teflonform gegossen und bei 23 °C vier Tage getrocknet (Lufttrocknung). Anschließend wurden diese Klarlackfilme strahlenchemisch gehärtet (2 mal 4 m/min., 1 UV-Lampe:100W/cm). Die Trockenfilmdicke der von der Form gelösten Streifen betrug 0,9 bis 1,1 mm, die Breite zwischen 18 und 20 mm. Jeweils 5 Streifen wurden in einer Prüfmaschine 010TND der Fa. Zwick geprüft und der Zug-Dehn-Versuch (Reißdehnung, Zugfestigkeit) nach DIN 53 455 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

	Beispiel 11	Beispiel 12	Vergleich	Vergleich
	Erfindung Dispersion gemäß Beispiel 1	Erfindung Dispersion gemäß Beispiel 2	DE 4434554	DE 19525489
Reißdehnung	34,2 %	24,9 %	17,6 %	19,3 %
Zugfestigkeit	14,1 N/mm ²	12,94 N/mm ²	10,5 N/mm ²	7,9 N/mm ²

Das Ergebnis dieser Elastizitätsprüfungen zeigt eindeutig, daß die Reißdehnung und Zugfestigkeit der erfindungsgemäßen ausgehärteten Filme signifikant verbessert vorliegen.

Patentansprüche

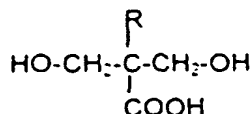
1. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane, aufgebaut aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder (meth)acryliertem Polyetherpolyesterpolyol, erhältlich durch Kondensation eines Gemisches bestehend aus:

A)

- a) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit mittleren Molekulargewichten von 40 bis 1000,
 - b) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,
 - c) 15 bis 65 Gew.-% mindestens dreiwertigen Polyolen und/oder alkoxylierten, mindestens dreiwertigen Polyolen mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen und
 - d) 15 bis 35 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, wobei die Gew.-%-Angaben sich für a), b), c) und d) zu 100 Gew.-% ergänzen;
- Weiterverarbeitung des erhaltenen Kondensationsproduktes A) aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder methacryliertem Polyetherpolyesterpolyol mit Hydroxylzahlen von 140 bis 250 mg KOH/g und Säurezahlen von 0 bis 15 mg KOH/g durch Addition in einem Gemisch

B) bestehend aus:

- e) 20 bis 40 Gew.-% des (meth)acrylierten Polyesterpolyols und/oder methacrylierten Polyetherpolyesterpolyols, erhalten durch Kondensation des Gemisches A),
- f) 10 bis 30 Gew.-% eines Additionsproduktes von ϵ -Caprolacton an Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder an alkoxyliertem Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- g) 5 bis 10 Gew.-% 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäuren mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel



in welcher R für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, und/oder deren Salzen, erhalten durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit organischen Aminen und/oder NH_3 und

h) 35 bis 55 Gew.-% Diisocyanat und/oder Polyisocyanat, wobei die Gew.-%-Angaben sich für e), f), g) und h) zu 100 Gew.-% ergänzen,

sowie

C)

Dispergierung des Additionsproduktes (Prepolymers), erhalten durch Umsetzung des Gemisches B), in 50 bis 61 Gew.-% Wasser

und

D)

Kettenverlängerung des Additionsproduktes (Prepolymers), erhalten durch Umsetzung des Gemisches B) in der Dispersion C) mit 0,5 bis 3 Gew.-% eines Mono, Di- und/oder Polyamins, bezogen auf das Gewicht des Additionsproduktes (Prepolymers), erhalten durch Umsetzung des Gemisches B).

2. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane gemäß Anspruch 1, wobei die durch Umsetzung des Gemisches A) erhaltenen (meth)acrylierten Polyester- und/oder (meth)acrylierten Polyetherpolyesterpolyole Molekulargewichte von 200 bis 2000 aufweisen.
3. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei das Additionsprodukt f) ein Reaktionsprodukt aus ϵ -Caprolacton und 2-Hydroxyethylacrylat im molaren Verhältnis von 1,5 : 1 bis 1 : 3 ist.
4. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die 2,2-Dimethylolpropionsäure g) mit 70 bis 100 Äquivalent-% Triethylamin teil- bzw. neutralisiert vorliegt.
5. Verfahren zur Herstellung von wasserdispergierten, strahlenhärtbaren Polyurethanen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

A) ein Gemisch bestehend aus:

a) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit mittleren Molekulargewichte von 40 bis 1000 ,

b) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,

c) 15 bis 65 Gew.-% mindestens dreiwertigen Polyolen und/oder alkoxylierten, mindestens dreiwertigen Polyolen mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen und

d) 15-35 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, wobei die Gew.-%-Angaben sich für a), b), c) und d) zu 100 Gew.-% ergänzen, darstellt,

durch Erhitzen unter Wasserentfernung kondensiert wird, bis das Kondensationsprodukt mindestens mit einer Säurezahl von 0 bis 15 mg KOH/g und einer Hydroxylzahl von 140 bis 250 mg KOH/g vorliegt und die organische Wasserschleppmittel enthaltende Kondensatlösung durch Destillation auf einen nichtflüchtigen Anteil von mindestens 94 Gew.-% gebracht wird, danach wird das erhaltene (meth)acrylierte Polyesterpolyol und/oder (meth)acrylierte Polyetherpolyesterpolyol in einem Gemisch

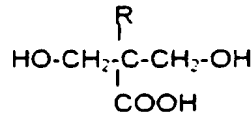
B) bestehend aus:

e) 20 bis 40 Gew.-% des (meth)acrylierten Polyesterpolyols und/oder methacrylierten Polyetherpolyesterpolyols, erhalten aus dem Gemisch A),

f) 10 bis 30 Gew.-% eines Additionsproduktes von ϵ -Caprolacton an Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder an alkoxyliertem Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 18 Kohlen-

stoffatomen im Alkylrest,

g) 5 bis 10 Gew.-% 2,2-Bis(hydroxymethyl)-alkanmonocarbonsäuren mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel



in welcher R für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, und/oder deren Salzen, erhalten durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit organischen Aminen und/oder NH_3

auf eine Reaktionstemperatur zwischen 20° und 150 °C, vorzugsweise zwischen 40° und 90 °C bringt und zu diesem Ansatz werden unter Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur und unter ständiger Bewegung

h) 35 bis 55 Gew.-% Diisocyanat und/oder Polyisocyanat allmählich zugefügt und so lange auf Reaktionstemperatur gehalten, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen konstant ist und einen Wert von 1 bis 4 Gew.-% erreicht hat, wobei die Gew.-%-Angaben sich für e), f), g) und h) zu 100 Gew.-% ergänzen und das erhaltene Polyurethan-Reaktionsprodukt (Prepolymer) allmählich unter gutem Rühren in auf 30 bis 50 °C erwärmtem Wasser dispergiert wird, wobei die Wassermenge so bemessen vorliegt, daß sie 58 bis 62 Gew.-% beträgt; danach wird die erhaltene Dispersion mit 0,5 bis 3 Gew.-% eines Mono, Di- und/oder Polyamins, bezogen auf den Festkörpergehalt der Dispersion, allmählich unter heftigem Rühren im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C zur Kettenverlängerung des dispergierten Additionsproduktes (Prepolymers) zugegeben und auf Reaktionstemperatur gehalten, bis der Gesamtgehalt an freien Isocyanatgruppen höchstens 0,05 Gew.-% beträgt.

6. Verwendung der wasserdispergierten Polyurethane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Bindemittel in lichthärtenden Beschichtungsmitteln.
7. Verwendung nach Anspruch 6 für die Beschichtung von Holz, holzähnlichen Werkstoffen wie Furniere und Spanplatten sowie Papier und Pappe, Glas, Metallen, Textilien, Beton, Stein, Leder, gebranntem Ton, Steingut, Porzellan.
8. Verwendung der wasserdispergierten Polyurethane als Bindemittel nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von Überzügen, Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern durch Auftragen eines Lackes auf Basis der wasserdispergierten Polyurethane sowie gegebenenfalls üblichen Zusätzen auf einen Träger und Trocknen der erhaltenen Lack-schicht und Bestrahlung bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis 50 °C zur strahlenchemischen Aushärtung.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 4967

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, A	EP 0 753 531 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 15. Januar 1997 * Seite 2, Zeile 26 - Seite 4, Zeile 33 * * Seite 5, Zeile 55 - Seite 6, Zeile 10; Beispiel 1 *	1, 4-8	C08G18/68 C08G18/08 C08G18/65 C09D175/14
A	EP 0 590 889 A (SERICOL LTD) 6. April 1994 * Seite 2, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 21 * * Beispiele 1, 2, 7, 8; Tabelle 1 *	1, 6, 7	
A	US 4 874 799 A (HUNG PAUL L K ET AL) 17. Oktober 1989 * Spalte 2, Zeile 22 - Spalte 7, Zeile 50 * * Beispiele 1, 5, 6 *	1, 6-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08G C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. Juni 1998	Prüfer Neugebauer, U
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 872 502 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.10.1998 Patentblatt 1998/43

(51) Int. Cl.⁶: **C08G 18/68**, C08G 18/08,
C08G 18/65, C09D 175/14

(21) Anmeldenummer: **98104967.9**

(22) Anmeldetag: **19.03.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **14.04.1997 DE 19715382**

(71) Anmelder:
**SYNTHOPOL CHEMIE Dr. rer. pol. Koch GmbH &
CO. KG**
21614 Buxtehude (DE)

(72) Erfinder: **Benecke, Jörg, Dr.**
21279 Hollenstedt (DE)

(74) Vertreter: **Nielsch, Walter**
Siriusweg 43
22391 Hamburg (DE)

(54) **Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane**

(57) Die Erfindung betrifft wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als oder zur Herstellung von Beschichtungsmitteln. Die neuen wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurthandispersionen gestatten, Beschichtungen mit guter Chemikalienbeständigkeit und guten mechanischen Eigenschaften nach strahlenchemischer Aushärtung herzustellen. Ferner geben die genannten neuen Dispersionen den großen Vorteil, daß die Filme bereits nach physikalischer Trocknung, also ohne Härtung, klebfreie, schleifbare Filme ergeben.

(Bibliographie - aktueller Stand) - Siehe S.2

Ausgabe 09.12.1998

CORRIGENDUM

EP 0 872 502 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als oder zur Herstellung von Beschichtungsmitteln gemäß den Patentansprüchen 1 bis 8.

Strahlenhärtbare, wäßrige Polyurethandispersionen gehören allgemein zu den wäßrigen, strahlenhärtbaren Bindemitteln, die bereits seit längerer Zeit bekannt sind. In dem Übersichtsartikel von R. Jentzsch und N. Pietschmann, „Aspekte des Rohstoffeinsatzes in strahlenhärtbaren Wasserlacken“, Farbe+Lack, 101. Jahrgang, 6/95, Seiten 523 bis 528, werden sie eingehend beschrieben, können aber bisher in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften nicht voll befriedigen. So zeigen Filme, hergestellt aus wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethandispersionen, Nachteile bezüglich der Chemikalienbeständigkeit und der mechanischen Eigenschaften, z.B. Elastizität, Flexibilität, Härte von beschichteten Oberflächen.

DE 195 254 89 A1 betrifft Polyesteracrylurethan-Dispersionen auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyesteracrylatpräpolymeren, erhältlich durch Polyaddition von A. 40-90 Gew.-% von einem oder mehreren hydroxylgruppenhaltigen Polyesteracrylatpräpolymeren mit einem OH-Gehalt von 40-120 mg KOH/g und B. 0,1-20 Gew.-% einer oder mehrerer mono- und/oder difunktioneller gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindung(en), die kationische, anionische und/oder durch Ethereinheiten dispergierend wirkende Gruppen enthalten, mit C. 10-50 Gew.-% von einem oder mehreren Polyisocyanaten sowie anschließende Umsetzung mit D. 0,1-10 Gew.-%, einem oder mehreren Di- und/oder Polyaminen. DE 195 25 489 A1 beschreibt somit strahlenhärtbare, wäßrige Dispersionen, erhältlich durch Umsetzung von einem oder mehreren hydroxylgruppenhaltigen Polyesteracrylaten (Polykondensationsprodukte von Polycarbonsäuren beziehungsweise deren Anhydriden, Di- und/oder höherfunktionellen Polyolen und Acryl- und/oder Methacrylsäure) mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindung(en), die dispergierend wirkende Gruppen enthalten (zum Beispiel Bis(hydroxymethyl)propionsäure) sowie einem oder mehreren Polyisocyanat(en) (vergleiche a. a. O. Anspruch 1, Seite 2, Zeilen 63-67, Seite 3, Zeilen 7-24). Diese Dispersionen liefern nach der UV-Aushärtung Filme, die stark matt sind und deren Elastizität vielen Anforderungen nicht genügt. Ferner ist es ein Nachteil dieser Dispersionen, daß die daraus hergestellten Lacke relativ hohe Viskositätswerte aufweisen.

In DE 44 34 554 A1 ist ein wasserdispergiertes, strahlungshärtbares Polyurethan, im wesentlichen aufgebaut aus a) organischen Polyisocyanaten, b) Polyesterpolyolen, c) gegebenenfalls von b) verschiedenen Polyolen, d) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer Carboxylgruppe oder Carboxylatgruppe, e) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer copolymerisierbaren ungesättigten Gruppe, f) gegebenenfalls von a) bis e) verschiedenen Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe, wobei der k-Wert des Polyurethans kleiner als 40 ist und der Gehalt an copolymerisierbaren ungesättigten Gruppen 0,01 bis 0,4 mol/100 g Polyurethan (fest) beträgt und bei der Herstellung des Polyurethan zumindest die Aufbaukomponente a), b) und e) in einer Stufe umgesetzt werden, beschrieben. DE 44 34 554 A1 umfaßt ebenfalls strahlenhärtbare, wäßrige Polyurethandispersionen, im wesentlichen aufgebaut aus organischen Polyisocyanaten, Polyesterpolyolen, Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer copolymerisierbaren ungesättigten Gruppe (zum Beispiel Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit Polyolen), Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer Carboxylgruppe oder Carboxylatgruppe (zum Beispiel Hydroxycarbonsäuren, wie Dimethylolpropionsäure). Die Carboxylgruppen werden vor oder bei der Dispergierung in Wasser, zum Beispiel durch anorganische und/oder organische Basen neutralisiert (vergleiche a. a. O. Anspruch 1, Seite 3, Zeilen 43-50).

Die angegebenen Polyurethandispersionen liefern, als Film aufgetragen, nach der Ablüftung des Wassers ohne UV-Lichthärtung noch nicht völlig klebfreie Filme. Auch die Viskosität der damit hergestellten Lacke ist relativ hoch.

Es ist auch erwünscht, daß die Dispersionen der Erfindung in einer hinnehmbaren Zeit physikalisch trocknen, d.h., daß nach Ablüften des Wassers bereits ein trockener, möglichst klebfreier Film mit mechanisch beanspruchbarer Oberfläche vorliegt, bevor dieser dann durch energiereiche Strahlung gehärtet wird. So gibt es, insbesondere auf Oberflächen mit großen Profiltiefen bestimmte Bereiche, die von der energiereichen Strahlung nicht erfaßt werden, so daß auch dort eine physikalische Trocknung einen trockenen und damit klebfreien Film erzeugen kann.

Es ist daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, neue wäßrige, strahlenhärtbare Polyurethandispersionen zur Verfügung zu stellen, die Beschichtungen mit guter Chemikalienbeständigkeit und guten mechanischen Eigenschaften, wie z.B. hoher Elastizität, guter Fülle und gleichzeitig hoher Härte nach der Strahlenhärtung, ergeben. Lacke, die die wasserdispergierten, strahlenhärtbaren Polyurethane der Erfindung enthalten, sollen eine relativ niedrige Viskosität aufweisen. Außerdem sollen diese Dispersionen eine gute Vermischbarkeit, auch ohne zusätzliche mechanische Dispergierung, mit handelsüblichen Photoinitiatoren zeigen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, daß die Filme der aufgetragenen wäßrigen Polyurethandispersionen bereits nach physikalischer Trocknung, also ohne Härtung mit energiereicher Strahlung, klebfreie, schleifbare Filme ergeben, die anschließend strahlenchemisch zu kratzfesten und chemikalienbeständigen Überzügen härten und die bei der eingangs angegebenen Diskussion des Standes der Technik angegebenen Nachteile nicht aufweisen. Ferner sollen Lacke, die die wasserdispergierten, strahlenhärtbaren Polyurethane der Erfindung enthalten, ausgehärtete Filme liefern, die „blockfest“ sind. Demgemäß wur-

den wasserdispergierte, strahlenhärtable Polyurethane gefunden, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Bindemittel in strahlenhärtable Beschichtungsmitteln gemäß den Patentansprüchen 1 bis 8.

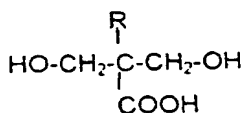
Gegenstand der Erfindung sind wasserdispergierte, strahlenhärtable Polyurethane, aufgebaut aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder (meth)acryliertem Polyetherpolyesterpolyol, erhältlich durch Kondensation eines Gemisches bestehend aus:

A)

- a) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit mittleren Molekulargewichten von 40 bis 1000,
 b) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,
 c) 15 bis 65 Gew.-% mindestens dreiwertigen Polyolen und/oder alkoxylierten mindestens dreiwertigen Polyolen mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen und
 d) 15 bis 35 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, wobei die Gew.-%-Angaben sich für a), b), c) und d) zu 100 Gew.-% ergänzen;
 Weiterverarbeitung des erhaltenen Kondensationsproduktes aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder (meth)acryliertem Polyetherpolyesterpolyol mit Hydroxylzahlen von 140 bis 250 mg KOH/g und Säurezahlen von 0 bis 15 mg KOH/g durch Additionsreaktion in einem Gemisch

B) bestehend aus

- e) 20 bis 40 Gew.-% des (meth)acrylierten Polyesterpolyols und/oder Polyetherpolyesterpolyols, erhalten durch Kondensation des Gemisches A),
 f) 10 bis 30 Gew.-% eines Additionsproduktes von ϵ -Caprolacton an Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder an alkoxyliertem Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 g) 5 bis 10 Gew.-% 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäuren mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel



- in welcher R für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, und/oder deren Salzen, erhalten durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit organischen Aminen und/oder NH_3 und
 h) 35 bis 55 Gew.-% Diisocyanat und/oder Polyisocyanat, wobei die Gew.-%-Angaben sich für e), f), g) und h) zu 100 Gew.-% ergänzen,

sowie

C)

Dispergierung des Additionsproduktes, erhalten durch Umsetzen des Gemisches B) in 50 bis 61 Gew.-% Wasser

und

D)

Kettenverlängerung des Additionsproduktes, erhalten durch Umsetzen des Gemisches B) in der Dispersion C) mit 0,5 bis 3 Gew.-% eines Mono-, Di- und/oder Polyamins, bezogen auf das Gewicht des Additionsproduktes, erhalten durch Umsetzen des Gemisches B).

Die durch Kondensation des Gemisches A) erhältlichen Polyesterpolyole können in Form von (meth)acrylierten Polyester- und/oder (meth)acrylierten Polyetherpolyesterpolyolen mit Molekulargewichten von 200 bis 2000 vorliegen. Bevorzugt werden hierfür Molekulargewichte von 300 bis 1500.

Bei den (meth)acrylierten Polyesterpolyolen und/oder (meth)acrylierten Polyetherpolyesterpolyolen handelt es sich um Polykondensationsprodukte, basierend auf Polycarbonsäuren bzw. -soweit existent- deren Anhydrid, Di- und höherfunktionellen Polyolen und Acryl- und/oder Methacrylsäure. Die Herstellung von (meth)acrylierten Polyesterpolyolen ist z.B. in US-PS 4206205, DE-OS 40404290, DE-OS 3316592 und DE-OS 3704098 beschrieben.

Als aliphatische und/oder cycloaliphatische Diole (a) seien beispielsweise genannt: Ethylenglycol, Di- und Triethylen-glycol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Di- und Tripropylenglycol, (Propylenglycole), 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexan-diol, 2-Methylpentandiol, Ethyl-1,4-butandiol, Neopentylglycol, Cyclohexandiol, Dimethylolcyclohexan.

In die Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid (b) gehören beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- oder Hexahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure.

Als mindestens dreiwertige Polyole (c) werden folgende Hydroxylverbindungen als Beispiele genannt: Trimethylol-ethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Glycerin. Beispiele für vierwertige Polyole sind die Alkohole Pentaerythritol und Di-Trimethylolpropan, ein sechswertiges Polyol ist z.B. das Di-Pentaerythritol. Weitere einsetzbare mindestens dreifunktionelle Hydroxyverbindungen sind die niedermolekularen Addukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an die vorstehend genannten dreiwertigen Alkohole. Beispiele für diese alkoxylierten Polyol-Handelsprodukte sind die Polyol®-Typen TP 08, TP 30, TP 70, TP 200 und TS 30 der Fa. Perstorp sowie die vergleichbaren Typen anderer Hersteller. Beispiel für vierwertige alkoxylierte Alkohole sind die Pentaerythritol-Addukte Polyol® PP 50, PP 150, PS 85, ebenfalls von der Fa. Perstorp. Die Buchstaben und Zahlen der vorstehenden Perstorp-Produkte bedeuten: Erstes T ist Basispolyol Trimethylolpropan, erstes P ist Basispolyol Pentaerythritol, zweites P ist primäre OH-gruppe (ethoxyliert), S ist sekundäre OH-gruppe (propoxyliert), 08 ist Alkoxyierungsgrad 0,8 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 30 ist Alkoxyierungsgrad 3 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 50 ist Alkoxyierungsgrad 5 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 70 ist Alkoxyierungsgrad 7 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 85 ist Alkoxyierungsgrad 8,5 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 150 ist Alkoxyierungsgrad 15 Mol auf 1 Mol Basispolyol, 200 ist Alkoxyierungsgrad 20 Mol auf 1 Mol Basispolyol.

Vorteilhaft ist die Verwendung eines Schleppmittels zum selektiven Auskreisen des Reaktionswassers bei der Kondensation durch Erhitzen des Gemisches auf 60 bis 150 °C zur Herstellung des Kondensationsproduktes A). Hierfür sind zahlreiche Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische sowohl aromatischer als auch aliphatischer und cycloaliphatischer Natur geeignet. Beispiele hierfür sind Toluol, Xylol, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, handelsübliche Kohlenwasserstoffgemische wie z.B. Petrolether, Petroleumbenzine, Ligroin und sogenannte Spezialbenzine (Siedegrenzen 70 bis 140 °C).

Die Menge an zuzusetzendem Schleppmittel liegt im Bereich von 5 bis 100 Gew.-%, bei n-Heptan vorzugsweise zwischen 30 und 50 Gew.-% der Einwaage der Polyester-Ausgangsstoffe, nämlich a) bis d).

Beispiele für mitzuverwendende Veresterungskatalysatoren sind starke Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäure. Die zuzusetzende Menge liegt zwischen 0,1 und 3 Gew.-% der genannten Ausgangsstoffe; für p-Toluolsulfonsäure erwiesen sich 0,5 bis 1,5 Gew.-% als optimal.

Die vorzeitige Polymerisation der (Meth)Acrylsäure sowie ihrer Reaktionsprodukte im Reaktionsgemisch wird überwiegend durch den Zusatz von an sich bekannten Inhibitoren für diesen Zweck verhindert. Beispiele hierfür sind Hydrochinon, Verbindungen vom Typ der Hydrochinonalkylether, des 2,6-Di-tert.-butylphenols, der N-Nitrosamine, der Phenothiazine und der Phosphorigsäureester, welche allein oder auch in Kombination eingesetzt werden können. Je nach Wirksamkeit liegt die zuzusetzende Inhibitormenge zwischen 0,01 und 0,4 Gew.-% der genannten Ausgangsstoffe. Zusätzlich zur Inhibierung durch vorstehend genannte Inhibitoren ist es zweckmäßig, durch oder über das Reaktionsgemisch einen schwachen Strom aus Luft, Sauerstoff oder ein Luft-/Stickstoff-Gemisch zu leiten, um die Polymerisation der freien Acrylsäure und/oder Methacrylsäure vor allem im Brüdensystem zu verhindern.

Das so erhaltene Kondensationsprodukt A) weist nach destillativer Entfernung des Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisches, gegebenenfalls im Vakuum, erwünschte Säurezahlen zwischen 0 und 15 mg KOH/g und Hydroxylzahlen zwischen 140 und 250 mg KOH/g (bezogen auf den nichtflüchtigen Anteil) auf, die in Abhängigkeit zu den eingesetzten Rohstoffen, ihren Mengenverhältnissen sowie den Reaktionsbedingungen stehen.

Das bevorzugteste Additionsprodukt f) ist ein Reaktionsprodukt aus ϵ -Caprolacton und 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis von 1 : 1. Jedoch sind Additionsprodukte, beschrieben in DE 3027776, durch äquivalente Umsetzung von ϵ -Caprolacton mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten erhalten, ebenfalls einsetzbar.

Als Beispiele für diese speziellen Hydroxy(meth)acrylate gelten Verbindungen, die mindestens eine, vorzugsweise eine copolymerisierbare ungesättigte Gruppe und mindestens eine, vorzugsweise eine gegenüber ϵ -Caprolacton reaktive Gruppe aufweisen.

Beispielhaft werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat genannt; vorzugsweise wird jedoch 2-Hydroxyethylacrylat für die Addition an ϵ -Caprolacton verwendet. Die Addition erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 60 und 130 °C und in Gegenwart von 0,01 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten ϵ -Caprolactons, einer bekannten Organozinnverbindung aus der Gruppe Dibutylzinnoxid, Dioctylzinnoxid, Dibutylzinnglykolat, Dibutylzinndiacetat, Dioctylzinndiacetat, Dilaurylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder Dibutylzinmaleat. Die Umsetzung erfolgt zweckmäßigerweise in Abwesenheit eines zusätzlichen Lösungsmittels in der Weise, daß man den Hydroxyalkyl(meth)acrylatester zusammen mit der Organozinnverbindung vorlegt und das ϵ -Caprolacton

langsam zudosiert. Vorteilhaft ist es, wenn man nach beendeter Zudosierung das Reaktionsgemisch noch 2 bis 3 Stunden auf der Reaktionstemperatur hält. Empfehlenswert ist es ferner, zur Vermeidung einer thermisch initiierten Polymerisation Luft oder ein Sauerstoff/Stickstoff-Gemisch durch das Reaktionsgemisch zu leiten.

Das so erhaltene Addukt erfordert keinerlei Aufarbeitung, sondern kann vielmehr direkt zu dem, gemäß dieser Erfindung beschriebenen Reaktionsgemisch B) zugefügt werden.

Durch die Addition der weiteren Aufbaukomponente g), in diesem Falle 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäure mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen, teil- oder vollneutralisiert durch ein organisches Amin und/oder NH_3 , werden die Polyurethane selbst dispergierbar, d.h. beim Dispergieren in Wasser werden keine Dispergierhilfsmittel wie Schutzkolloide oder Emulgatoren benötigt.

Beispiele für solche 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäuren sind z.B. 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure.

Die Teilneutralisation oder auch die vollständige Neutralisation der Carboxylgruppe geschieht hierbei durch Zugabe von 70 bis 100 Äquivalent-% eines organischen Amins und/oder NH_3 . Zu den organischen Aminen zählen primäre, sekundäre oder vorzugsweise tertiäre Amine wie z.B. Triethylamin.

Als Aufbaukomponente h) werden Diisocyanate und/oder Polyisocyanate verwendet. Als Diisocyanate werden beispielsweise Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Trimethylenhexandiisocyanat oder Tetramethylendiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate, wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan oder aromatische Diisocyanate, wie 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol, Tetramethylxylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 4,4' und 2,4-Diisocyanatodiphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat sowie Isoprenyldimethyltoluylendiisocyanat, verwendet. Bei den Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-isocyanato-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanatring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 21,5 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5. Bei Urettdiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten. Die Urettdiisocyanate können z.B. als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den Isocyanuratgruppen enthaltenen Polyisocyanaten, eingesetzt werden.

Bei den zur Kettenverlängerung bzw. Kettenvernetzung eingesetzten Verbindungen D) handelt es sich z. B. um mindestens difunktionelle Amin-Kettenverlängerer bzw. -vernetzer, welche mindestens zwei primäre, zwei sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten und deren Wasserstoffatome schneller mit Polyisocyanaten als mit Wasser reagieren. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminohexan, Amino-3-aminomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin), 4,4'-Diaminodi-cyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-amino-methyloctan.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Additionsverbindung B) erfolgt durch Umsetzung der Komponenten e) bis h) in einer Stufe. Es werden die Komponenten e) bis g) unter ständigem Rühren vorgelegt und die Komponente h) wird kontinuierlich zudosiert. Die Reaktion wird vorzugsweise ohne Verwendung eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 20 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 90 °C. Der Reaktionsverlauf kann durch die Abnahme der funktionellen Gruppen, insbesondere der Isocyanatgruppen, verfolgt werden. Die Additionsreaktion ist beendet, sobald im Additionsprodukt von 1,0 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 bis 3,0 Gew.-% Isocyanat, enthalten sind.

Danach wird das Additionsprodukt in Wasser vorzugsweise im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C dispergiert. Der Gehalt des Polymeren im Wasser kann insbesondere zwischen 39 bis 50 Gew.-% liegen, vorzugsweise zwischen 39 bis 41 Gew.-%.

Dieses in Wasser dispergierte Additionsprodukt wird anschließend unter Rühren kontinuierlich mit einem Mono-, Di und/oder Polyamin als Kettenverlängerer versetzt. Bei dieser Umsetzung ist darauf zu achten, daß am Reaktionsende kein Isocyanat mehr vorhanden ist.

Die in der beschriebenen Weise hergestellten, strahlenhärtbaren, wäßrigen PolyurethanDispersionen stellen helle, opak und bläulichige Dispersionen dar. Sie ergeben bereits nach physikalischer Trocknung klebfreie Filme und härten durch strahlenchemisch induzierte Polymerisation unter Einwirkung von Elektronen-, Röntgen- oder Gamma-Strahlen oder nach Zusatz geeigneter Photoinitiatoren, beispielsweise Benzo-Amin-Kombinationen, Acyldiphenylphosphinoxiden oder vorzugsweise α -spaltbarer Carbonylverbindungen, wie z.B. Acetophenon-Derivaten, durch UV-Bestrahlung schnell zu harten und hochvernetzten Filmen aus.

Die Verarbeitung zu strahlungshärtbaren Überzugsmitteln, Lacken, Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern erfolgt nach den an sich bekannten Verfahren.

Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren, wäßrigen Dispersionen können weitere Zusätze, z.B. Pigmente, Farbstoffe,

Füllstoffe, Verdickungsmittel und in der Lacktechnologie übliche Hilfsmittel, enthalten. Die Applikation kann nach den in der Lack- und Farbenindustrie üblichen Methoden, wie Walzen, Spritzen, Gießen u.ä., erfolgen. Bevorzugte Substrate sind Holz, holzähnliche Werkstoffe wie Furniere und Spanplatten sowie Papier und Pappe, Glas, Metalle, Textilien, Beton, Stein, Leder, gebrannter Ton, Steingut, Porzellan. Nach dem Auftragen als Überzugsmittel auf einen Träger und Trocknen der erhaltenen Beschichtung wird bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis 50 °C durch geeignete Bestrahlung strahlenchemisch ausgehärtet.

Beispiele

Das Verfahren der Erfindung wird durch folgende Beispiele verdeutlicht.

Beispiel 1

Herstellung des Kondensationsproduktes A1) (acryliertes Polyesterpolyol aus den Komponenten a, b, c und d):

224,9 g Hexandiol-1,6, 96,6 g Trimethylolpropan, 146,0 g Adipinsäure, 144,3 g Acrylsäure, 3,1 g p-Toluolsulfonsäure, 1,7 g Hydrochinonmonomethylether, 0,6 g 2,6-Di-tert.-Butylkresol und 250 g n-Heptan setzt man 10 Stunden bei 96 °C unter Rühren, Rückflußkochen und Wasserabscheiden um. Im Wasserstrahlvakuum wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die OH-Zahl beträgt 170 mg KOH/g, die Säurezahl 1,2 mg KOH/g und die dynamische Viskosität 530 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C. Das gemessene, mittlere, Molgewicht (M_n) beträgt 630, M_w beträgt 1540, die errechnete Dispersität ist 2,44.

Herstellung des Additionsproduktes (1) gemäß Beispiel 3a) aus der DE-PS 30 27 776 (als Komponente f):

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter, Rückflußkühler und regelbarer Heizung versehenen Reaktionsgefäß werden 55,0 g 2-Hydroxyethylacrylat (stabilisiert mit 700 ppm HQMME) und 0,059 g Dibutylzinnoxid vorgelegt. Unter intensivem Durchleiten von Luft wird auf 110 °C erhitzt, und es werden innerhalb von 1 Stunde 45,94 g ϵ -Caprolacton über den Tropftrichter zudosiert. Es wird noch 3 Stunden unter Rühren auf 110 °C erhitzt, bis eine Viskosität im Bereich von 66-70 Sek. bei 23 °C (DIN EN ISO 2431) erreicht ist.

Herstellung der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion 1:

Zu einem Gemisch aus 200 g des Kondensationsproduktes A1 (e1), 68,4 g des Additionsproduktes f1), 36,0 g 2,2-Bis-(hydroxymethyl)propionsäure und 23,9 g Triethylamin werden 214,0 g Isophorondiisocyanat unter Rühren bei Temperaturen von 55 bis 70 °C innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Während der Nachreaktion bei der Temperatur von 75 bis 80 °C fällt der NCO-Gehalt auf den konstanten Wert von 2,2 Gew.-%. Anschließend dispergiert man das erhaltene Prepolymer unter starkem Rühren in 749,4 g Wasser bei einer Temperatur von 38 bis 42 °C. Danach wird die erhaltene Dispersion mit einem Gemisch aus 9,6 g Ethylendiamin und 14,3 g Wasser innerhalb von 15 min. bei gleicher Temperatur tropfenweise versetzt. Danach wird noch so lange nachgerührt, bis IR-spektroskopisch kein Isocyanat bei 2270 cm^{-1} mehr nachweisbar ist. Nichtflüchtiger Anteil: 40,8 Gew.-%; pH-Wert: 7,3; Viskosität DIN-Auslaufbecher mit 4mm Auslauföffnung bei 20 °C: 23 sek., dynamische Viskosität 30 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C.

Beispiel 2

Herstellung des Kondensationsproduktes A2) (acryliertes Polyesterpolyol aus den Komponenten a, b, c und d):

112,6 g Hexandiol-1,6, 48,3 g Trimethylolpropan, 73,4 g Adipinsäure, 197,0 g ethoxyliertes Pentaerythritol (Polyol® PP 50, OHZ: 630, Fa. Perstorp) 180,5 g Acrylsäure, 5,6 g p-Toluolsulfonsäure, 1,5 g Hydrochinonmonomethylether, 0,73 g Hydrochinon, 0,56 g Unterphosphorige Säure, 0,56 g Triphenylphosphit, 0,06 g Phenothiazin und 262 g n-Heptan setzt man 9 Stunden bei 96 °C unter Rühren, Rückflußkochen und Wasserabscheiden um. Im Wasserstrahlvakuum wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die OH-Zahl beträgt 143 mg KOH/g, die Säurezahl 3,9 mg KOH/g und die dynamische Viskosität 530 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C.

Herstellung des Additionsproduktes f2) gemäß Beispiel 3a) aus der DE-PS 30 27 776 (als Komponente f):

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter, Rückflußkühler und regelbarer Heizung versehenen Reaktionsgefäß werden 55,0 g 2-Hydroxyethylacrylat (stabilisiert mit 700 ppm HQMME) und 0,059 g Dibutylzinnoxid vorgelegt.

Unter intensivem Durchleiten von Luft wird auf 110 °C erhitzt, und es werden innerhalb von 1 Stunde 45,94 g ϵ -Caprolacton über den Tropftrichter zudosiert. Es wird noch 3 Stunden unter Rühren auf 110 °C erhitzt, bis eine Viskosität im Bereich von 66-70 Sek. bei 23 °C (DIN EN ISO 2431) erreicht ist.

5 Herstellung der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion 2:

Zu einem Gemisch aus 200 g des Kondensationsproduktes A2 (e2), 68,4 g des Additionsproduktes f1), 36,4 g 2,2-Bis-(hydroxymethyl)propionsäure und 23,9 g Triethylamin werden 214,0 g Isophorondiisocyanat unter Rühren bei Temperaturen von 55 bis 80 °C innerhalb von 3 Stunden zuge tropft. Während der Nachreaktion bei der Temperatur von 75
10 bis 80 °C fällt der NCO-Gehalt auf den konstanten Wert von 2,4 Gew.-%. Anschließend dispergiert man das erhaltene Prepolymer unter starkem Rühren in 749,4 g Wasser bei einer Temperatur von 38 bis 42 °C. Danach wird die erhaltene Dispersion mit einem Gemisch aus 9,6 g Ethylendiamin und 14,3 g Wasser innerhalb von 15 min. bei gleicher Temperatur tropfenweise versetzt. Danach wird noch so lange nachgerührt, bis IR-spektroskopisch kein Isocyanat bei 2270 cm^{-1} mehr nachweisbar ist.
15 Nichtflüchtiger Anteil: 39,7 Gew.-%; pH-Wert: 8,0; Viskosität DIN-Auslaufbecher mit 4mm Auslauföffnung bei 20 °C: 27 sek., dynamische Viskosität 60 mPas, gemessen nach DIN 53018 bei 23 °C.

Beispiel 3

20 Lackanwendungstechnische Prüfung der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion:

Der wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 1 wurde 2 Gew.-% des Photoinitiators 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (Darocur 1173[®], Ciba Geigy) zugesetzt. Dieser wäßrige Lack wurde in einer Schichtdicke von 120 μm auf einer Glasplatte aufgetragen, bei 50 °C 5 min getrocknet und nach 1 Stunde die Pendel-
25 härten (König, DIN 53157) bestimmt. In gleicher Weise wurde wieder verfahren, jedoch nach der Ablüftung des Wassers in 5 min. bei 50 °C wurde eine UV-Lichthärtung (100 W/cm) bei unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten (5 bis 30 m/min) durchgeführt. Die Ergebnisse der Pendelhärteprüfungen sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiel 4

30 Prüfung der Lackoberfläche auf Fülle, Elastizität, Schleifbarkeit und Chemikalienbeständigkeit:

Für die Beurteilung der Lackoberfläche wurde ein seidenglänzender Klarlack rezeptiert. Es wurden 75 g der erfindungsgemäß hergestellten, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion aus Beispiel 1 mit 2 g Photoinitiator
35 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (Darocur 1173[®], Fa. Ciba Geigy), 0,3 g Surfynol 104 E (Fa. Air Products), 0,3 Byk 346 (Fa. Byk Chemie), 0,1 g Disperse Ayd W22 (Fa. Daniel-Products), 3,0 g Aquacer 513 (Fa. Byk Cera), 2 g Mattierungsmittel TS 100 (Fa. Degussa) und 5 g Verdickungsmittel Acrysol RM 8 (Fa. Rohm&Haas) vermischt. Der Lack wurde mit Wasser auf eine Auslaufzeit von 40 sek. im DIN-Auslaufbecher mit Auslaufdurchmesser von 4mm bei 20 °C eingestellt und mit ca. 70 g/m² auf einem Träger aus Holz (Nußbaum) aufgesprüht. Nach einer Trocknungszeit
40 von 5 Minuten bei 50 °C wird mit UV-Bestrahlung (100 W/cm, 5 m/min) gehärtet und die Oberfläche geschliffen. Hierauf folgt ein zweiter Arbeitsgang mit gleicher Formulierung und gleicher Vorgehensweise. Die fertig applizierten Lackoberflächen wurden nach Aussehen (Fülle), Verlauf, Elastizität, Schleifbarkeit und Chemikalienbeständigkeit nach DIN 68861 - 1B [(Prüfmittel: 48 Gew.-% Ethanol, Aceton, 10 Gew.-% Ammoniak, Kaffee, Wasser, Rotwein und Dibutylphthalat (Weichmacher)) beurteilt und geprüft. Die Ergebnisse dieser anwendungstechnischen Prüfungen sind in der folgenden
45 Tabelle 1 aufgeführt.

50

55

Tabelle 1

Pendelhärte nach physikalischer Trocknung DIN 53157)	43 sek.
Pendelhärte nach physikalischer Trocknung und UV-Härtung (DIN 53157)	
5 m/min	175
10 m/min	147
15 m/min	134
20 m/min	113
25 m/min	111
30 m/min	107
Chemikalienbeständigkeit (DIN 68861-1B) des Lackes für Prüfmittel :	
Wasser	i.O
48 % Ethanol	i.O
Aceton	i.O
10 % Ammoniak	i.O
Kaffee	i.O
Rotwein	i.O
Dibutylphthalat	i.O
Elastizität (Spanprobe)	sehr elastisch
Schleifbarkeit (Körnung 320)	sehr gut
Verlauf	sehr gut

Die in Tabelle 1 gemessenen Pendelhärten nach physikalischer Trocknung zeigten bereits das Vorliegen einer mechanisch beanspruchbaren Oberfläche an.

Die in Tabelle 1 gemessenen Pendelhärten nach physikalischer Trocknung und strahlenchemischer UV-Härtung sowie die ermittelten Chemikalienbeständigkeiten (DIN 68861-1B) der Lackfilme zeigen deutlich, daß die eingangs der Beschreibung angegebenen Aufgaben der Erfindung gelöst worden sind.

Beispiel 5

Blockfestigkeitsprüfung:

Auch die Erfüllung der Anforderungen an die sog. „Blockfestigkeit“ (vergl. Fenster und Fassade 2/91, S. 45 u. 46; ISO 4622 second edition 1992-12-15) ist für strahlenhärtende, wäßrige Polyurethandispersionen eine wichtige Eigenschaft. Die Prüfung sollte immer dann durchgeführt werden, wenn nicht bekannt ist, ob beschichtete Flächen, die sich berühren, zum Verblocken neigen. Zur Beurteilung der Lackoberfläche wurde mit der Dispersion aus Beispiel 2 ein weiterer wäßriger Lack hergestellt. Hierzu wurde 1,5 Gew.-% des Photoinitiators Irgacure 500 (Ciba Spezialitätenchemie) zugesetzt. Dieser Lack wurde in einer Schichtdicke von 150 µm auf zwei angeschliffenen Melaminfolien aufgebracht. Die Melaminfolien sind auf einer ca. 1cm dicken Pressspanplatte als Trägermaterial verpresst. Durch Trocknung bei 50 °C innerhalb von einer Stunde wird das Wasser abgelüftet. Es folgte eine UV-Lichthärtung (100 W/cm) der beiden Filme bei einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min. Danach wurden die beiden Lackoberflächen nach ISO 4622 aufeinander verpreßt. Hierzu dienten 4 Schraubzwingen, die kräftig an den vier Ecken der Trägerplatten verschraubt wurden. Der

Verpresszeit betrug 15 Stunden, die Verpresstemperatur 50 °C. Nach der abgelaufenen Zeit wurden die Schraubzwingen gelöst. Die beiden Filmoberflächen ließen sich leicht voneinander ohne Schaden (lose anliegend) entfernen. Damit ist die Blockfestigkeit des ausgehärteten Films nachgewiesen worden.

5 Beispiel 6

Verträglichkeitsprüfungen:

10 Zur Beurteilung der Vermischbarkeit und Verträglichkeit mit handelsüblichen Photoinitiatoren wurden 98 g der erfindungsgemäß hergestellten, wäßrigen Polyurethan-Dispersion 1 mit jeweils 2 g eines der in Tabelle 2 aufgeführten Photoinitiatoren per Hand verrührt (Lackmesser). Die erhaltenen jeweiligen Mischungen wurden auf Glas mit 120 µm Schichtdicke gerakelt, und nach Ablüften des Wassers wurden die Filme optisch beurteilt. Außerdem wurden nach 24 Stunden die Vermischungen auf Homogenität (Absetzverhalten) geprüft.

15 Tabelle 2

Photoinitiator	Einarbeitbarkeit	Aussehen des Films	Absetzverhalten (24 Std).
Irgacure 500 ¹	gut	klar	nein
Irgacure 184 ¹	sehr gut	klar	nein
Darocur 1173 ¹	sehr gut	klar	nein
Darocur 4265 ¹	gut	klar	nein
25 Benzophenon	gut	klar	nein
Lucirin TPO ²	gut	klar	nein
CGI-1700 ¹	gut	klar	nein
30 CGI-1800 ¹	schlecht	fester Rückstand	ja
Esacure KIP 100 F ³	gut	klar	nein
Esacure KIP EM ³	sehr gut	klar	nein
Esacure TZT ³	gut	klar	nein

¹ Ciba Spezialitätenchemie

² BASF AG

³ Lamberti

40 Tabelle 2 verdeutlicht die Möglichkeit der Einarbeitbarkeit von handelsüblichen Photoinitiatoren, den Einfluß derselben auf die Filmeigenschaften sowie das Absetzverhalten im Lackansatz gemäß der Erfindung.

Beispiel 7 sowie 2 Vergleiche

45 Viskositätsvergleichsuntersuchungen an Lacken, die als Bindemittel wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane enthalten:

In der folgenden Tabelle 3 sind die Lackrezepturen und Viskositätswerte angegeben.

Tabelle 3

	Erfindung	DE 4434554 Vergleich	DE 19525489 Vergleich
5 UV-Dispersion 40 %ig (gemäß Beispiel 1)	76,0 g	76,0 g	76,0 g
Irgacure 500 ¹	2,0 g	2,0 g	2,0 g
Surfynol 104-E ²	0,3 g	0,3 g	0,3 g
10 Byk 346 ³	0,3 g	0,3 g	0,3 g
Disperse Ayd W22 ⁴	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Dem. Wasser	12,3 g	12,3 g	12,3 g
Aquacer 513 ⁵	3,0 g	3,0 g	3,0 g
15 TS 100 ⁶	1,0 g	1,0 g	1,0 g
Acrysol RM 8 (10% in H ₂ O) ⁷	5,0 g	5,0 g	5,0 g
20 min. Dissolver (Zahnscheibe)			
20 Viskosität (Auslaufzeit) gemessen nach DIN 53221 bei 20 °C, 4mm-Becher	19 sek.	84 sek.	145 sek.

¹ Ciba Spezialitätenchemie² Air Products³ Byk Chemie⁴ Daniel Products⁵ Byk Cera⁶ Degussa⁷ Rohm&Haas

Beispiel 8 sowie 2 Vergleiche

Prüfung von 120 µm Naßfilmen mit den Lacken gemäß Tabelle 3 nach Ablüften des Wassers in 5 Minuten bei 50 °C auf Klebrigkeit (nach physikalischer Trocknung):

Tabelle 4

Erfindung	DE 4434554	DE 19525489
nicht klebrig	klebrig	leicht klebrig

Das Ergebnis der Filmprüfungen des Produktes gemäß DE 4434554 A1 bezüglich der Klebrigkeit wird auch dort auf Seite 4, Zeilen 65 bis 66 bestätigt, wo angegeben ist, daß die Polyurethane schon nach dem physikalischen Trocknen eine weitgehend klebfreie, trockene Beschichtung liefern. Der Vorteil der aus den erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen erhaltenen Lackfilme, ergibt sich daraus, daß diese ohne Härtung bereits klebfrei und schleifbar vorliegen.

Beispiel 9

Wässriger UV-Klarlack, seidenglänzend:

Ein Gemisch aus 75 g der Polyurethandispersion gemäß Beispiel 1 wird mit 1,0 g Irgacure 500 (Ciba Spezialitätenchemie), 0,3 g Surfynol 104 E (Air Products), 0,3 g Byk 346 (Byk Chemie), 0,1 g Disperse Ayd W 22 (Daniel-Products), 3,0 g Aquacer 513 (Byk Cera), 2,0 g TS 100 (Degussa), 5,0 g Acrysol RM 8 (1/10 in Wasser) (Rohm & Haas) wird 20 min. im Dissolver (Zahnscheibe) homogenisiert. Mit 13,3 g demineralisiertem Wasser wird auf 100,0 g Gesamtgewicht des UV-Klarlackes eingestellt. Dieser Lack hat eine Auslaufzeit von 30 sek. im 4 mm-Auslaufbecher bei 20 °C. Wie in Beispiel 4 angegeben, wurden Filme auf Nußbaumholz aufgetragen und mit UV-Bestrahlung gehärtet. Die ausgehärteten Filme wurden nach DIN 68861-1B geprüft. Es wurden ebenfalls die in Fortsetzung Tabelle 1 angegebenen Prüf-

ergebnisse erzielt. Bemerkenswert ist, daß in diesem Beispiel im Gegensatz zum Beispiel 4 sowie Beispiel 7, die Menge des Photoinitiators halbiert vorliegt.

Ferner wurde der Lack gemäß Beispiel 9 im Beispiel 10 eingesetzt.

5 Beispiel 10

Wäßriger UV-Weißlack, seidenglänzend:

Ein Gemisch aus 24,6 g demineralisiertem Wasser, 0,5 g Bentone EW (Kronos), 3,0 g Propylenglycol, 0,3 g Hydro-
 10 palat 3204 (Henkel AG), 0,3 g Disperbyk 184 (Byk Chemie), 65,0 g Kronos 2190 (Kronos Titan), 6,0 g Disperbyk 130 (Byk Chemie), 0,3 g Surfynol 104 E (Air Products) wird 30 min. im Dissolver (Zahnscheibe) zu einer Pigmentpaste homogenisiert.

15,0 g dieser weißen Paste werden dann mit 84,0 g des wäßrigen Klarlackes, gemäß Beispiel 9 und 1,0 g Irgacure
 1700 (Ciba Spezialitätenchemie) 10 min. durch Rühren gut vermischt. Dieser Weißlack wurde mit Wasser auf eine Aus-
 15 laufzeit von ca. 25 sek. im DIN-Auslaufbecher mit Auslaufdurchmesser von 4 mm bei 20 °C eingestellt und mit ca. 70 g/m² auf einem Träger aus Holz (Kiefernholz) aufgesprüht. Nach einer Trocknungszeit von 5 Minuten bei 50 °C wird mit UV-Bestrahlung (je 100 W/cm, Hg-Hochdruck und Ga-dotiertem Hg-Hochdruckstrahler, 5 m/min) gehärtet und die Oberfläche geschliffen. Hierauf folgt jeweils ein zweiter und dritter Arbeitsgang mit gleicher Formulierung und gleicher Vorgehensweise. Die fertig applizierten Lackoberflächen wurden nach Aussehen (Fülle), Verlauf, Elastizität, Schleifbar-
 20 keit und Chemikalienbeständigkeit nach DIN 68861 - 1B [(Prüfmittel: 48 Gew.-% Ethanol, Aceton, 10 Gew.-% Ammoniak, Kaffee, Wasser, Rotwein und Dibutylphthalat (Weichmacher)) beurteilt und geprüft. Die Ergebnisse dieser anwendungstechnischen Prüfungen sind in der folgenden Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Prüfmittel	Ergebnis	Bemerkung
Essigsäure (5 %)	0	
Reinigungslösung	0	
30 Ethanol (48 %)	0	
Benzin 100/140	0	
Aceton	0	
35 Ethyl-/Butylacetat (1:1)	0	
Ammoniak (10 %)	0	
Natriumcarbonat (10 %)	0	
Kaffee	2	leicht braun
40 Cola	0	
Demineralisiertes Wasser	0	
Butter	0	
45 Lippenstift	0	
Senf, mittelscharf	2	leicht gelb
Rotwein	2	leicht rosa
50 Palatinol C TM (40 °C)	0	

Für die Fälle, daß die Weißlackierung durch Kaffee, Senf und Rotwein keine Verfärbung aufweisen darf, ist dies leicht durch eine Decklackierung mit dem Klarlack gemäß Beispiel 9 erzielbar.

Beispiele 11 und 12 sowie 2 Vergleiche

Elastizitätsprüfungen der erfindungsgemäßen, wäßrigen, strahlenhärtbaren Polyurethan-Dispersion:

100 g der Dispersionen gemäß den Beispielen 1 und 2 und auch zwei Vergleichsbeispielen gemäß DE 4434554 und DE 19525489 wurden mit 2,0 g eines Photoinitiators (Irgacure® 500) versetzt. Die Lacke wurden in eine Teflonform gegossen und bei 23 °C vier Tage getrocknet (Lufttrocknung). Anschließend wurden diese Klarlackfilme strahlenchemisch gehärtet (2 mal 4 m/min., 1 UV-Lampe:100W/cm). Die Trockenfilmdicke der von der Form gelösten Streifen betrug 0,9 bis 1,1 mm, die Breite zwischen 18 und 20 mm. Jeweils 5 Streifen wurden in einer Prüfmaschine 010TND der Fa. Zwick geprüft und der Zug-Dehn-Versuch (Reißdehnung, Zugfestigkeit) nach DIN 53 455 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

	Beispiel 11	Beispiel 12	Vergleich	Vergleich
	Erfindung Dispersion gemäß Beispiel 1	Erfindung Dispersion gemäß Beispiel 2	DE 4434554	DE 19525489
Reißdehnung	34,2 %	24,9 %	17,6 %	19,3 %
Zugfestigkeit	14,1 N/mm ²	12,94 N/mm ²	10,5 N/mm ²	7,9 N/mm ²

Das Ergebnis dieser Elastizitätsprüfungen zeigt eindeutig, daß die Reißdehnung und Zugfestigkeit der erfindungsgemäßen ausgehärteten Filme signifikant verbessert vorliegen.

Patentansprüche

1. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane, aufgebaut aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder (meth)acryliertem Polyetherpolyesterpolyol, erhältlich durch Kondensation eines Gemisches bestehend aus:

A)

a) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit mittleren Molekulargewichten von 40 bis 1000,

b) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,

c) 15 bis 65 Gew.-% mindestens dreiwertigen Polyolen und/oder alkoxylierten, mindestens dreiwertigen Polyolen mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen und

d) 15 bis 35 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, wobei die Gew.-%-Angaben sich für a), b), c) und d) zu 100 Gew.-% ergänzen;

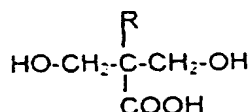
Weiterverarbeitung des erhaltenen Kondensationsproduktes A) aus (meth)acryliertem Polyesterpolyol und/oder methacryliertem Polyetherpolyesterpolyol mit Hydroxylzahlen von 140 bis 250 mg KOH/g und Säurezahlen von 0 bis 15 mg KOH/g durch Addition in einem Gemisch

B) bestehend aus:

e) 20 bis 40 Gew.-% des (meth)acrylierten Polyesterpolyols und/oder methacrylierten Polyetherpolyesterpolyols, erhalten durch Kondensation des Gemisches A),

f) 10 bis 30 Gew.-% eines Additionsproduktes von ϵ -Caprolacton an Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder an alkoxyliertem Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

g) 5 bis 10 Gew.-% 2,2-Bis(hydroxymethyl)alkanmonocarbonsäuren mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel



in welcher R für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, und/oder deren Salzen, erhalten durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit organischen Aminen und/oder NH_3 und h) 35 bis 55 Gew.-% Diisocyanat und/oder Polyisocyanat, wobei die Gew.-%-Angaben sich für e), f), g) und h) zu 100 Gew.-% ergänzen,

sowie

C)

Dispergierung des Additionsproduktes (Prepolymers), erhalten durch Umsetzung des Gemisches B), in 50 bis 61 Gew.-% Wasser

und

D)

Kettenverlängerung des Additionsproduktes (Prepolymers), erhalten durch Umsetzung des Gemisches B) in der Dispersion C) mit 0,5 bis 3 Gew.-% eines Mono-, Di- und/oder Polyamins, bezogen auf das Gewicht des Additionsproduktes (Prepolymers), erhalten durch Umsetzung des Gemisches B).

2. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane gemäß Anspruch 1, wobei die durch Umsetzung des Gemisches A) erhaltenen (meth)acrylierten Polyester- und/oder (meth)acrylierten Polyetherpolyesterpolyole Molekulargewichte von 200 bis 2000 aufweisen.

3. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei das Additionsprodukt f) ein Reaktionsprodukt aus ϵ -Caprolacton und 2-Hydroxyethylacrylat im molaren Verhältnis von 1,5 : 1 bis 1 : 3 ist.

4. Wasserdispergierte, strahlenhärtbare Polyurethane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die 2,2-Dimethylpropionsäure g) mit 70 bis 100 Äquivalent-% Triethylamin teil- bzw. neutralisiert vorliegt.

5. Verfahren zur Herstellung von wasserdispergierten, strahlenhärtbaren Polyurethanen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

A) ein Gemisch bestehend aus:

a) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diolen mit mittleren Molekulargewichte von 40 bis 1000 ,

b) 15 bis 65 Gew.-% aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydrid mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen,

c) 15 bis 65 Gew.-% mindestens dreiwertigen Polyolen und/oder alkoxylierten, mindestens dreiwertigen Polyolen mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen und

d) 15-35 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, wobei die Gew.-%-Angaben sich für a), b), c) und d) zu 100 Gew.-% ergänzen, darstellt,

durch Erhitzen unter Wasserentfernung kondensiert wird, bis das Kondensationsprodukt mindestens mit einer Säurezahl von 0 bis 15 mg KOH/g und einer Hydroxylzahl von 140 bis 250 mg KOH/g vorliegt und die organische Wasserschleppmittel enthaltende Kondensatlösung durch Destillation auf einen nichtflüchtigen Anteil von mindestens 94 Gew.-% gebracht wird, danach wird das erhaltene (meth)acrylierte Polyesterpolyol und/oder (meth)acrylierte Polyetherpolyesterpolyol in einem Gemisch

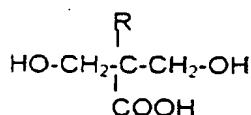
B) bestehend aus:

e) 20 bis 40 Gew.-% des (meth)acrylierten Polyesterpolyols und/oder methacrylierten Polyetherpolyesterpolyols, erhalten aus dem Gemisch A),

f) 10 bis 30 Gew.-% eines Additionsproduktes von ϵ -Caprolacton an Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder an alkoxyliertem Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2 bis 18 Kohlen-

stoffatomen im Alkylrest,

g) 5 bis 10 Gew.-% 2,2-Bis(hydroxymethyl)-alkanmonocarbonsäuren mit insgesamt 5 bis 9 Kohlenstoffatomen der allgemeinen Formel



in welcher R für einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, und/oder deren Salzen, erhalten durch teilweise oder vollständige Neutralisation mit organischen Aminen und/oder NH_3

auf eine Reaktionstemperatur zwischen 20° und 150 °C, vorzugsweise zwischen 40° und 90 °C bringt und zu diesem Ansatz werden unter Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur und unter ständiger Bewegung

h) 35 bis 55 Gew.-% Diisocyanat und/oder Polyisocyanat allmählich zugefügt und so lange auf Reaktionstemperatur gehalten, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen konstant ist und einen Wert von 1 bis 4 Gew.-% erreicht hat, wobei die Gew.-%-Angaben sich für e), f), g) und h) zu 100 Gew.-% ergänzen und das erhaltene Polyurethan-Reaktionsprodukt (Prepolymer) allmählich unter gutem Rühren in auf 30 bis 50 °C erwärmtem Wasser dispergiert wird, wobei die Wassermenge so bemessen vorliegt, daß sie 58 bis 62 Gew.-% beträgt; danach wird die erhaltene Dispersion mit 0,5 bis 3 Gew.-% eines Mono, Di- und/oder Polyamins, bezogen auf den Festkörpergehalt der Dispersion, allmählich unter heftigem Rühren im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C zur Kettenverlängerung des dispergierten Additionsproduktes (Prepolymers) zugegeben und auf Reaktionstemperatur gehalten, bis der Gesamtgehalt an freien Isocyanatgruppen höchstens 0,05 Gew.-% beträgt.

6. Verwendung der wasserdispergierten Polyurethane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 als Bindemittel in lichthärtenden Beschichtungsmitteln.

7. Verwendung nach Anspruch 6 für die Beschichtung von Holz, holzähnlichen Werkstoffen wie Furniere und Spanplatten sowie Papier und Pappe, Glas, Metallen, Textilien, Beton, Stein, Leder, gebranntem Ton, Steingut, Porzellan.

8. Verwendung der wasserdispergierten Polyurethane als Bindemittel nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von Überzügen, Grundierungen, Grundier- und Spritzfüllern durch Auftragen eines Lackes auf Basis der wasserdispergierten Polyurethane sowie gegebenenfalls üblichen Zusätzen auf einen Träger und Trocknen der erhaltenen Lack-schicht und Bestrahlung bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis 50 °C zur strahlenchemischen Aushärtung.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 4967

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	EP 0 753 531 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 15. Januar 1997 * Seite 2, Zeile 26 - Seite 4, Zeile 33 * * Seite 5, Zeile 55 - Seite 6, Zeile 10; Beispiel 1 *	1,4-8	C08G18/68 C08G18/08 C08G18/65 C09D175/14
A	EP 0 590 889 A (SERICOL LTD) 6. April 1994 * Seite 2, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 21 * * Beispiele 1,2,7,8; Tabelle 1 *	1,6,7	
A	US 4 874 799 A (HUNG PAUL L K ET AL) 17. Oktober 1989 * Spalte 2, Zeile 22 - Spalte 7, Zeile 50 * * Beispiele 1,5,6 *	1,6-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08G C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. Juni 1998	Prüfer Neugebauer, U
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)



11

11